

50280

50280

1372

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

---

Borab

# ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XVII

FASCICULI 1-2

1971 SEP 22



SZEGED, HUNGARIA  
1971

---



50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

---

# ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XVII

FASCICULI 1-2



SZEGED, HUNGARIA

1971

---

Adiuvantibus

L. CSÁNYI, F. GILDE, P. HUHN, I. KETSKEMÉTY, F. MÁRTA,  
GY. SIPOS, F. SIROKMÁN, L. SZALAY et F. SZÁNTÓ

redigit

KÁLMÁN KOVÁCS

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis de Attila József nominatae

Editionem curant

G. BERNÁTH, I. GALIBA, M. HALMOS et Á. SÜLI

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

---

Szerkeszti

KOVÁCS KÁLMÁN

A szerkesztőbizottság tagjai:

CSÁNYI L., GILDE F., HUHN P., KETSKEMÉTY I., MÁRTA F.,  
SIPOS GY., SIROKMÁN F., SZALAY L. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara  
(Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

Szerkesztőbizottsági titkárok:

BERNÁTH G., GALIBA I., HALMOS M. és SÜLI Á.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged



1921

1971

UNIVERSITAS SZEGEDIENSIS



## FLUORESZENZUNTERSUCHUNGEN IM SZEGEDER INSTITUT FÜR EXPERIMENTALPHYSIK

Von

J. DOMBI

Institut für Experimentalphysik der Attila-József-Universität, Szeged

*(Eingegangen am 7. Januar 1971)*

Die Arbeit überblickt die im Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged durchgeführten Forschungen über Molekularlumineszenz. Im Literaturverzeichnis sind die diesbezüglichen Publikationen zusammengestellt.

Die Lumineszenzforschungen im Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged können nunmehr auf eine Vergangenheit von fast einem halben Jahrhundert zurückblicken. In 1925 erschien aus der Feder von Prof. Paul FRÖCHLICH die erste wissenschaftliche Mitteilung über Lumineszenzforschungen im Institute, die die Abhängigkeit des Polarisationsgrades des Fluoreszenzlichtes organischer Farbstofflösungen von der Wellenlänge des Erregungslichtes zum Gegenstand hatten. Dieser Themenkreis erregte das Interesse der Mitarbeiter des Institutes, das damals noch aus einer nicht zu großen Anzahl von Wissenschaftlern bestand, was zu wertvollen, in Monographien auch heute noch zitierten Ergebnissen der fortgesetzten Forschungen führte, hauptsächlich bezüglich der Absorption, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzemission von Gelatine-Farbstoffphosphoren, deren Temperaturabhängigkeit, sowie des Polarisationsgrades, der Wirkung der Vorerregung, der Orientation der Farbstoffmoleküle usw.

Infolge des zweiten Weltkrieges verlor das Institut einen Großteil der für den Unterricht und für die Forschungsarbeit nötigen Ausrüstung, was die Möglichkeit der Durchführung wissenschaftlicher Arbeiten auf ein Minimum beschränkte.

Nach dem Tode Paul FRÖCHLICHs in 1949 übernahm die Leitung des Institutes Prof. Ágoston BUDÓ, dem es mit seiner noch immer kleinen, aber begeisterten Mitarbeitergruppe gelang, die notwendigsten Voraussetzungen der Forschungsarbeit wiederherzustellen: es wurden Emissions- und Absorptions-Meßeinrichtungen von den wissenschaftlichen Ansprüchen genügender Genauigkeit, danach auch Apparate zur Messung des Polarisationsgrades erbaut [10].

Die von neuem beginnenden Forschungen wurden von der Ungarischen Akademie der Wissenschaften unterstützt. Ende der fünfziger Jahre wurde — zum Teil aus von der Akademie angestellten Forschern und Hilfskräften — die „Forschungsgruppe für Fluoreszenz und Halbleiter der Ungarischen Akademie der Wissenschaften“ gebildet. Die Forschungsgruppe wirkt in engster Zusammenarbeit mit dem Institute, dementsprechend wird sie von dem Direktor des Institutes geleitet.

In der Nachkriegsperiode brachten die ersten bedeutenderen Publikationen neue Resultate bezüglich der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, des Charakters der Emissions- und Absorptionsübergänge, auf Grund experimenteller Untersuchungen über die Konzentrationsdepolarization und Lumineszenzpolarisation [1, 2]. Danach war das Ziel der Forschungsarbeiten vor allem die Bestimmung der wahren oder inneren Fluoreszenzcharakteristiken aus den unmittelbar gemessenen oder äußeren Charakteristiken. Infolge der Reabsorption, sowie der dadurch verursachten sekundären Fluoreszenzemission (bzw. solcher höherer Ordnung) sind die äußeren Charakteristiken auch von den geometrischen Abmessungen der untersuchten Präparate abhängig, und können daher nicht unmittelbar als Grundlagen für Betrachtungen über die emittierenden Moleküle und die sich in diesen abspielenden Vorgänge benützt werden.

Die Wirkungen der sekundären Fluoreszenz ließen sich auf Grund der ausgearbeiteten phänomenologischen Theorie — mittels einer verhältnismäßig komplizierten Rechnung — quantitativ berücksichtigen bzw. konnten, was noch wichtiger ist, die Bedingungen angegeben werden, unter denen diese Wirkung zu vernachlässigen ist [4, 5, 6, 8, 17]. Diese Theorie ermöglichte eine prinzipiell genauere Bestimmung der Fluoreszenzcharakteristiken [3, 7, 9, 78] und auf Grund der letzteren konnten mehrere ungelöste Probleme (so z. B. die sich in gewissen Fällen ergebende Quantenausbeute  $> 1$ ) geklärt bzw. die Verfeinerung oder Modifizierung zahlreicher Theorien durchgeführt werden [11, 14, 15, 16, 20, 33, 37, 85, 87, 95].

Den theoretischen Untersuchungen parallel wurden auch die Meßeinrichtungen systematisch entwickelt und modernisiert, was auch das Lösen verschiedener medizinischer und industrieller Probleme mittels Lumineszenzanalyse ermöglichte [12, 13, 18, 19, 90, 97, 99, 118].

Eine Verallgemeinerung der STEPANOWSchen Relation zwischen Absorptions-, Emissions- und Temperaturstrahlungs-Spektren ergab weitere Möglichkeiten zur Untersuchung der Zusammenhänge zwischen den Spektren, was zu mehreren, sehr interessanten Erkenntnissen führte, wie z.B. zur Deutung des anti-Stokesschen Abfalles der Ausbeutefunktion mittels des erwähnten Zusammenhanges [22, 23, 24, 25, 26, 29, 31, 32, 38, 39, 41, 42, 43, 48, 50, 52, 53, 54, 58, 59, 62, 63, 65, 81, 106].

Nach der Klärung der Gesetzmäßigkeiten der Sekundärfluoreszenz bzw. des Energieüberganges mit Strahlung ergab sich von selbst als Forschungsthema die Untersuchung des Mechanismus des strahlungslosen Energieüberganges. Den ersten diesbezüglichen Resultaten zufolge gelang es, die Resonanz-Energieübertragung auf Grund der klassischen Quantentheorie sehr anschaulich zu behandeln; im Falle der Löschung durch absorbierende Fremdstoffe läßt sich der Energieübergang durch bloß zwei Parameter charakterisieren, die auf die Fluoreszenzcharakteristiken der Lösungen zurückgeführt werden können. Die Zusammenhänge zwischen diesen beiden Parametern, den Lumineszenzcharakteristiken und den Häufigkeiten der sich in den Molekülen abspielenden elementaren Prozesse ermöglichten die Bestimmung dieser Häufigkeiten. Durch experimentelle Untersuchungen bezüglich der Energiewanderung wurde die Theorie bestätigt; auf Grund älterer Theorien erhaltene Gesetze konnten ergänzt und ihre Gültigkeit auf größere Gebiete erweitert werden (so bezüglich der Konzentrationsdepolarisation, der Rolle der Torsionsvibrationen in der Depolarisation, der Konzentrationsabhängigkeit der Spektren von Mischlösungen usw. [21, 27, 30, 34, 38, 44, 45, 46, 49, 51, 55, 68, 69, 79, 82, 83, 88, 96, 98, 102, 115, 116]).



Die Erforschung der Wechselwirkung zwischen erregten Molekülen war das Ziel der Untersuchungen über Gesetzmäßigkeiten der Fremdlöschung durch nicht-absorbierende Stoffe, wodurch wertvolle Resultate bezüglich des Charakters des Mechanismus des Prozesses und des Auftretens der lokalen Wärme erreicht wurden. Diese führten zur Erkenntnis der feineren Gesetzmäßigkeiten des Löschprozesses [28, 35, 36, 47, 56, 60, 64, 70, 80, 109].

Systematische Untersuchungen der Forschungsgruppe bezüglich der Abhängigkeit der Ausbeute von der Erregungswellenlänge wiesen gewisse Abweichungen vom sogenannten WAWILOWschen Gesetz nach. Betrachtungen in diesem Themenkreis auf Grund des Entropiegesetzes stellten eine prinzipielle obere Schranke für die Ausbeute sowohl im Stokesschen als auch im anti-Stokesschen Gebiet fest, die durch Messungen an einer Reihe von Stoffen bestätigt wurden. Diese Untersuchungen wurden am Internationalen Lumineszenz-Kongress in Budapest mit sehr regem Interesse verfolgt. Zur Entscheidung noch offener Fragen in Verbindung mit den anti-Stokesschen Abfall der Ausbeutefunktion wurde eine Methode für die genaue Bestimmung der Ausbeute und der Ausbeutefunktion von Lösungen extrem geringer Konzentrationen ausgearbeitet und eine Meßeinrichtung zur Anwendung der Methode erbaut. Diesbezügliche Untersuchungen sind noch im Gange [25, 26, 40, 57, 59, 61, 66, 67, 72, 75, 76, 84, 86, 94, 104, 106, 107, 114, 117].

In 1968 schied aus dem Institute der selbständige Lehrstuhl für Biophysik aus, dessen Mitarbeiter unter Leitung von Professor László SZALAY — auch weiter im Rahmen der Forschungsgruppe für Lumineszenz und Halbleiter der Ungarischen Akademie der Wissenschaften — in einer neuen Richtung zu arbeiten begannen. Diese auf die biophysikalischen Anwendungen der molekularen Lumineszenz bezüglichen Untersuchungen setzten sich als erstes Ziel die Erforschung der Lumineszenz und der photosynthetischen Eigenschaften des Chlorophylls. In verhältnismäßig kurzer Zeit bildete sich eine lebhafte Kooperation auf diesem Gebiete mit verschiedenen Forschungsgruppen Ungarns und des Auslandes aus, deren Resultate in zahlreichen, auch in Gemeinschaft mit ausländischen Autoren publizierten Arbeiten über die Zusammenhänge zwischen den Emissions- und Absorptionsspektren des Chlorophylls, über die Temperaturabhängigkeit dieser Spektren, über die Quantenausbeute der Fluoreszenz der Algen usw. erschienen [71, 73, 74, 77, 91, 92, 93, 100, 101, 102, 108, 110].

Als eine ebenfalls neue, doch mit dem Problemkreis der molekularen Lumineszenz eng verbundene Forschungsrichtung sind die vor etwa zwei Jahren begonnenen Laseruntersuchungen zu erwähnen. Professor BUDÓ konnte die ersten wissenschaftlichen Resultate auf diesem Gebiete infolge seines jähen Hinscheidens nicht mehr erleben. Die Leitung des Institutes und gleichzeitig der Forschungsgruppe der Akademie übernahm Professor István KETSKEMÉTY, der schon seit langer Zeit als unmittelbarer Mitarbeiter und Stellvertreter von Professor BUDÓ im Institute arbeitete. So verursachte die Änderung in der Leitung — so bedauerlich auch ihre Ursache war — keinen Bruch im Leben des Institutes und der Forschungsgruppe. Es bildeten sich neue in- und ausländische Verbindungen auch auf dem Gebiete der Laserforschungen aus, die sich die Erforschung der Zusammenhänge zwischen der Frequenz, der Schwellenenergie und anderer Parameter der induzierten Emission von Flüssigkeitslasern und den Lumineszenzcharakteristiken der betreffenden Lösungen, sowie die Überprüfung der diesbezüglichen Theorien bzw. deren Verfeinerung mit Hilfe der Versuchsergebnisse zum Ziel setzten [99, 112, 113].

Das Institut ist der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für die finanzielle Unterstützung aller dieser Forschungen zu Dank verpflichtet. Diese Unterstützung trug zur Ermöglichung einer modernen Ausrüstung der Laboratorien und dadurch zur erfolgreichen Forschungsarbeit bedeutend bei. Die Resultate unserer, auch manchmal als „Szegeder Schule“ erwähnten Forschungsgruppe werden von verwandten Fachinstituten verfolgt und in Monographien oft zitiert.

### Literatur

- [1] Ketskeméty, I.: Acta Phys. et Chem. Szeged **1**, 29 (1955).
- [2] Ketskeméty, I., L. Szalay: Acta Phys. Hung. **5**, 305 (1955).
- [3] Budó, A., J. Dombi, L. Szöllösy: Acta Phys. et Chem. Szeged **2**, 18 (1956).
- [4] Budó, A., I. Ketskeméty: J. Chem. Phys. **25**, 595 (1956).
- [5] Dombi, J., R. Horvai: Acta Phys. et Chem. Szeged **2**, 9 (1956).
- [6] Budó, A., J. Dombi, R. Horvai: Acta Phys. et Chem. Szeged **3**, 3 (1957).
- [7] Budó, A., I. Ketskeméty: Z. Naturforsch. **12a**, 673 (1957).
- [8] Budó, A., I. Ketskeméty: Acta Phys. Hung. **7**, 207 (1957).
- [9] Budó, A., I. Ketskeméty, E. Salkovits, L. Gargya: Acta Phys. Hung. **8**, 181 (1957).
- [10] Ketskeméty, I., L. Gargya, E. Salkovits: Acta Phys. et Chem. Szeged **3**, 16 (1957).
- [11] Budó, A., I. Ketskeméty: Acta Phys. et Chem. Szeged **4**, 86 (1958).
- [12] Faredin, I., B. Sárkány: Kisérl. Orvostud. **10**, 174 (1958).
- [13] Gáti, L., I. Ketskeméty, N. Marek, L. Szalay: Acta Phys. et Chem. Szeged **4**, 94 (1958).
- [14] Gáti, L., L. Szalay: Acta Phys. et Chem. Szeged **4**, 90 (1958).
- [15] Ketskeméty, I.: Acta Phys. et Chem. Szeged **4**, 18 (1958).
- [16] Ketskeméty, I., N. Marek, B. Sárkány: Acta Phys. et Chem. Szeged **4**, 21 (1958).
- [17] Dombi, J., J. Hevesi, R. Horvai: Acta Phys. et Chem. Szeged **5**, 20 (1959).
- [18] Faredin, I., B. Sárkány: Kisérl. Orvostud. **11**, 40 (1959).
- [19] Faredin, I., B. Sárkány: Kisérl. Orvostud. **11**, 113 (1959).
- [20] Gáti, L., L. Szalay: Acta Phys. et Chem. Szeged **5**, 87 (1959).
- [21] Ketskeméty, I.: Acta Phys. Hung. **10**, 429 (1959).
- [22] Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai: Acta Phys. Hung. **12**, 263 (1960).
- [23] Budó, A.: Magy. Fiz. Folyóirat **9**, 269 (1961).
- [24] Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai: Ann. Physik **8**, 342 (1961).
- [25] Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged **7**, 17 (1961).
- [26] Ketskeméty, I., J. Dombi, J. Hevesi, R. Horvai, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged **7**, 88 (1961).
- [27] Budó, A., I. Ketskeméty: Acta Phys. Hung. **14**, 167 (1962).
- [28] Hevesi, J.: Acta Phys. et Chem. Szeged **8**, 16 (1962).
- [29] Hevesi, J., L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged **8**, 103 (1962).
- [30] Ketskeméty, I.: Z. Naturforsch. **17a**, 666 (1962).
- [31] Ketskeméty, I.: Acta Phys. Hung. **15**, 77 (1962).
- [32] Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai: Acta Phys. Hung. **14**, 165 (1962).
- [33] Szalay, L., L. Gáti, B. Sárkány: Acta Phys. Hung. **14**, 217 (1962).
- [34] Szalay, L., B. Sárkány: Acta Phys. et Chem. Szeged **8**, 25 (1962).
- [35] Szöllösy, L.: Oldatok fotolumineszcenciájának idegen anyagokkal való kioltásáról (Dissertation zur Erlangung des Grades eines Kandidaten der physikalischen Wissenschaften), Szeged, (1962).
- [36] Szöllösy, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged **8**, 8 (1962).
- [37] Budó, A., L. Szalay: Z. Naturforsch. **18a**, 90 (1963).
- [38] Ketskeméty, I.: Az oldatok fluoreszcenciájának fizikai alapjai (Dissertation zur Erlangung des Grades eines Kandidaten der physikalischen Wissenschaften), Szeged, 1963.
- [39] Kozma, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged **9**, 59 (1963).
- [40] Budó, A., I. Ketskeméty: Acta Phys. Polon. **26**, 385 (1964).
- [41] Dombi, J., I. Ketskeméty, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged **10**, 15 (1964).
- [42] Kozma, L., J. Hevesi, R. Horvai: Acta Phys. et Chem. Szeged **10**, 79 (1964).
- [43] Kozma, L., L. Szalay, J. Hevesi: Acta Phys. et Chem. Szeged **10**, 67 (1964).

- [44] Szalay, L.: Vizsgálatok az oldatok fluoreszcenciájának polarizációjáról (Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der physikalischen Wissenschaften), Szeged, 1964.
- [45] Szalay, L.: Acta Phys. Polon. **26**, 511 (1964).
- [46] Szalay, L.: Ann. Physik **14**, 221 (1964).
- [47] Szalay, L., L. Szöllösy: Acta Phys. et Chem. Szeged **10**, 3 (1964).
- [48] Szalay, L., E. Tombácz: Acta Phys. Hung **16**, 367 (1964).
- [49] Szalay, L.: Jahrbuch des Bundes der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Vereine, Szeged, 1964. S. 111.
- [50] Dombi, J., I. Ketskeméty, L. Kozma: Opt. Spektrosk. **18**, 710 (1965).
- [51] Ketskeméty, I.: Z. Naturforsch. **20a**, 82 (1965).
- [52] Ketskeméty, I., L. Szalay, Z. Várkonyi: Acta Phys. et Chem. Szeged **11**, 15 (1965).
- [53] Kozma, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged **11**, 29 (1965).
- [54] Szalay, L., J. Hevesi, L. Kozma: Magy. Fiz. Folyóirat **13**, 157 (1965).
- [55] Szalay, L., B. Sárkány, E. Tombácz: Acta Phys. et Chem. Szeged **11**, 21 (1965).
- [56] Szöllösy, L.: Z. Naturforsch. **20a**, 163 (1965).
- [57] Budó, A., I. Ketskeméty: Acta Phys. et Chem. Szeged **11**, 77 (1965).
- [58] Hevesi, J., I. Ketskeméty, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged **11**, 81 (1965).
- [59] Hevesi, J., L. Kozma: Opt. Spektrosk. **19**, 434 (1965).
- [60] Hevesi, J.: Viskózus festékkoldatok fotolumineszcenciájának kioltása idegen anyagokkal, különös tekintettel a diffúzió befolyására (Dissertation zur Erlangung des Grades eines Kandidaten der physikalischen Wissenschaften), Szeged, 1965.
- [61] Budó, A., I. Ketskeméty: Proceedings of the International Conference on Luminescence Budapest, 1966 (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968) s. 245.
- [62] Hevesi, J., L. Kozma, L. Szalay: Acta Phys. Polon. **29**, 57 (1966).
- [63] Hevesi, J., L. Kozma: Acta Phys. Hung. **20**, 351 (1966).
- [64] Hevesi, J.: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 3 (1966).
- [65] Ketskeméty, I., L. Kozma, J. Hevesi: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 83 (1966).
- [66] Kozma, L., J. Hevesi: Opt. Spektrosk. **21**, 650 (1966).
- [67] Kozma, L., J. Hevesi: Proceedings of the International Conference on Luminescence Budapest, 1966 (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968) S. 250.
- [68] Szalay, L., L. Kozma: Acta Phys. Hung. **20**, 389 (1966).
- [69] Tombácz, E., L. Vize, L. Szalay: Proceedings of the International Conference on Luminescence Budapest, 1966 (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968) s. 285.
- [70] Bálint, E.: Kis viszkozitású festékkoldatok fotolumineszcenciájának kioltása szerves és szervetlen kioltó anyagokkal (Promotionsschrift), Szeged, 1967.
- [71] Das, M., E. Rabinowitch, L. Szalay, G. Papageorgiu: J. Phys. Chem. **71**, 3543 (1967).
- [72] Horvai, R.: Vizsgálatok a lumineszkáló oldatok hatásfokával kapcsolatosan, különös tekintettel a hatásfoknak a gerjesztő fény hullámhosszától való függésére (Dissertation zur Erlangung des Grades eines Kandidaten der physikalischen Wissenschaften), Szeged, 1967.
- [73] Szalay, L., E. Rabinowitch, N. R. Murty, Govindjee: Biophys. J. **7**, 137 (1967).
- [74] Szalay, L., M. Török, Govindjee: Acta Biochim. Biophys. **2**, 425 (1967).
- [75] Kozma, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged **13**, 21 (1967).
- [76] Török, M.: A lumineszkáló oldatok valódi spektrális hatásfokára vonatkozó újabb vizsgálatok (Promotionsschrift), Szeged, 1967.
- [77] Rabinowitch, E., L. Szalay, M. Das, N. R. Murty, C. N. Cederstrand, Govindjee: Energy Conversion by the Photosynthetic Apparatus, Brookhaven Symposia in Biology **19**, 1 (1966).
- [78] Gáti, L., I. Szalma: Acta Phys. et Chem. Szeged **14**, 3 (1968).
- [79] Vize, L.: Acta Phys. et Chem. Szeged **14**, 13 (1968).
- [80] Bálint, E., J. Hevesi: Acta Phys. et Chem. Szeged **14**, 77 (1968).
- [81] Ketskeméty, I., L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged **14**, 75 (1968).
- [82] Singhal, G. S., J. Hevesi, E. Rabinowitch: J. Chem. Phys. **49**, 5206 (1968).
- [83] Várkonyi, Z.: Az elektrongerjesztési energia vándorlásának vizsgálata viszkózus keverékkoldatokban (Promotionsschrift), Szeged, 1968.
- [84] Kozma, L.: Vizsgálatok az anti-stokesi fluoreszcenciára vonatkozóan (Dissertation zur Erlangung des Grades eines Kandidaten der physikalischen Wissenschaften), Szeged, 1969.
- [85] Gáti, L.: Fluoreszkáló oldatok csillapodási idejének vizsgálata, különös tekintettel a csillapodási idő és a többi fluoreszcencia-jellemzők közötti kapcsolatokra (Dissertation

- zur Erlangung des Grades eines Kandidaten der physikalischen Wissenschaften), Szeged, 1969.
- [86] *Farkas, É.*: Vizsgálatok fluoreszkáló oldatok abszorpció és emissziós szinképeinek a hatásfok-függvénnyel való kapcsolatáról, különös tekintettel a hatásfok felső korlátjának kérdésére (Promotionsschrift), Szeged, 1968.
- [87] *Szalma, J.*: Szerves festékkoldatok fotolumineszcenciájának csillapodási idejéről (Promotionsschrift), Szeged, 1968.
- [88] *Dombi, J.*: Lumineszkáló keverékkoldatokban lejátszódó energiaátadási folyamatokról (Dissertation zur Erlangung des Grades eines Kandidaten der physikalischen Wissenschaften), Szeged, 1968.
- [89] *Dombi, J.*: Acta Phys. Hung. **25**, 287 (1968).
- [90] *Kozma, L., E. Tombácz*: Bot. Közl. **55**, 89 (1968).
- [91] *Das, M., E. Rabinowitch, L. Szalay*: Biophys. J. **8**, 1131 (1968).
- [92] *Szalay, L.*: Acta Biochim. Biophys. **3**, 450 (1968).
- [93] *Rafaat, A., J. Gausz, L. Szalay, I. Horváth*: Acta Biochim. Biophys. **3**, 453 (1968).
- [94] *Budó, A.*: Proceedings of the International Conference on Luminescence Budapest, 1966 (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1968) s. 146.
- [95] *Gáti, L.*: Acta Phys. et Chem. Szeged **15**, 5 (1969).
- [96] *Várkonyi, Z.*: Acta Phys. et Chem. Szeged **15**, 19 (1969).
- [97] *Vize, L.*: Acta Phys. et Chem. Szeged **15**, 27 (1969).
- [98] *Dombi, J.*: Acta Phys. Hung. **29**, 297 (1970).
- [99] *Dombi, J., L. Gáti, I. Ketskeméty, I. Szalma, L. Vize*: Acta Phys. et Chem. Szeged **16**, 3 (1970).
- [100] *Hevesi, J., G. S. Singhal*: Acta Biochim. Biophys. **3**, 454 (1968).
- [101] *Hevesi, J., G. S. Singhal*: Spectrochim. Acta, **25A**, 1751 (1969).
- [102] *Hevesi, J.*: Proceedings of the International Conference on Molecular Luminescence Chicago 1968. „Molecular Luminescence” (W. A. Benjamin, Inc. New York, Amsterdam, 1969). p. 167.
- [103] *Hevesi, J., E. Lehoczky, E. Bálint*: Sh. Priklad. Spektrosk. **13**, 458 (1970).
- [104] *Hevesi, J., L. Kozma*: Opt. Spektrosk. (im Erscheinen).
- [105] *Ketskeméty, I., L. Szalay*: Invest. Akad. Nauk. SSSR. Ser. fis. **34**, 539 (1970).
- [106] *Ketskeméty, I., L. Kozma*: Isvest. Akad. Nauk. SSSR. Ser. fis. **34**, 536 (1970).
- [107] *Ketskeméty, I., L. Kozma, É. Farkas*: Acta Phys. et Chem. Szeged **16**, 7 (1970).
- [108] *Ketskeméty, I., L. Kozma*: Acta Phys. Hung. **29**, 331 (1970).
- [109] *Singhal, G. S., J. Hevesi, V. Srinivasan, E. Rabinowitch*: Photochem. Photobiology **11**, 531 (1970).
- [110] *Szalay, L., Z. Várkonyi*: Acta Phys. Hung. **29**, 221 (1970).
- [111] *Szalay, L., E. Tombácz, E. Bálint, I. Horváth, Gy. Schneider*: Acta Biol. Szeged **15**, 51 (1969).
- [112] *Ketskeméty, I., I. Szalma, L. Kozma, B. Rácz*: Z. Naturforsch. **25a**, 1512 (1970).
- [113] *Ketskeméty, I., L. Kozma, I. Szalma, B. Rácz, E. Huhn*: Sh. Priklad. Spektrosk. (im Erscheinen).
- [114] *Ketskeméty, I., É. Farkas*: Acta Phys. et Chem. Szeged **16**, 77 (1970).
- [115] *Szalay, L.*: Acta Phys. et Chem. Szeged **16**, 81 (1970).
- [116] *Szalay, L., L. Vize*: Acta Phys. et Chem. Szeged **16**, 89 (1970).
- [117] *Kozma, L., É. Farkas, M. Fekete*: Acta Phys. et Chem. Szeged **16**, 97 (1970).
- [118] *Szőllősy, L., T. Szőrényi*: Acta Phys. et Chem. Szeged **16**, 101 (1970).

# ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ИНСТИТУТЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ФИЗИКИ СЕГЕДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Й. Домби

В работе дается обзор об исследованиях института экспериментальной физики Сегедского университета в области молекулярной люминесценции. В списке литературы перечислены работы связанные данной темой.

## НОВЫЙ МЕТОД ДЛЯ ПЕРЕСТРОЙКИ ЧАСТОТЫ ГЕНЕРАЦИИ ЖИДКИХ ЛАЗЕРОВ НА ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЯХ

И. КЕЧКЕМЕТИ, Б. РАЦ, И. САЛМА, Э. ХУН и Л. КОЗМА

(Институт Экспериментальной Физики Университета им. Аттилы Йожефа,  
Сегед, Венгрия)

(Поступило в редакцию 23. декабря 1970. г.)

В настоящей работе описан новый метод изменения частоты генерации квантовых генераторов на органических красителях. Краситель родамин 6Ж был возбуждён и в отдельной кювете был помещён раствор красителя родамина Б или бриллиантового зелёного в резонаторе. Варируя концентрацию двух последних растворов при постоянной концентрации родамина 6Ж, возможно было изменять частоту генерации. Попытались дать качественное и количественное объяснения такого метода перестройки.

1. Возможность непрерывного изменения частоты генерации в широком интервале, т. е. перестройки генерации одно из самых замечательных свойств жидких лазеров. В ранних опытах перестройка частоты генерации производилась изменением концентрации красителей [1], растворителя [2], значений рН раствора [3], температуры [4], длиной кюветы содержащей активное вещество [5], или применением селективных резонаторов, т. е. менялась одно из зеркал на решётку или призму [6]. В настоящей работе описано новый метод перестройки спектров жидких лазеров, при котором перестройка достигается с изменением концентрации растворов органических красителей, находящихся в резонаторе.

2. Схема нашей установки приведена на рис. 1. Необходимо отметить, что кювета 4 (стандартная спектрофотометрическая кювета толщиной 1 см)

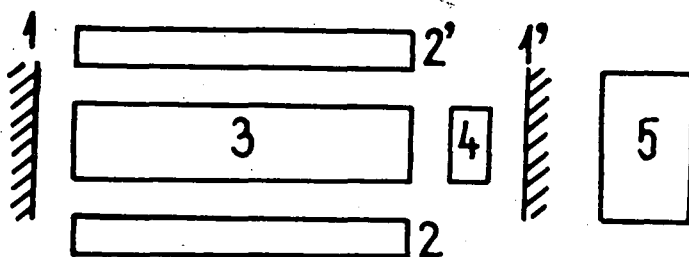


Рис. 1: Схема установки 1,1' диэлектрические зеркала 2,2' импульсные лампы (ИФП-800) 3 кювета содержащая активное вещество 4 кювета с раствором перестраивающим генерации 5 спектрограф ДФС-8

полностью изолирована от света импульсных ламп, освещает её только лазерный луч активного вещества. В наших исследованиях концентрация активного вещества родамина 6Ж в каждом случае была  $7 \cdot 10^{-5}$  моль/л, а в качестве растворителя использовался этиловый спирт. В кювете 4 сперва находился этиловый спирт, а потом растворы родамина Б или бриллиантового зелёного, концентрации которых приведены в таблице 1. В таблице указаны и длины

Таблица 1.

Родмин Б		Бриллиантовый зелёный	
с моль/л	измеренные длины волн $\lambda_r$ (нм)	с моль/л	измеренные длины волн $\lambda_r$ (нм)
$1 \cdot 10^{-6}$	595,5	$1 \cdot 10^{-7}$	592,4
$2,5 \cdot 10^{-6}$	596,9	$2,5 \cdot 10^{-7}$	591,4
$5 \cdot 10^{-6}$	597,8	$5 \cdot 10^{-7}$	592,8
$7,5 \cdot 10^{-6}$	598,6	$7,5 \cdot 10^{-7}$	591,8
$1 \cdot 10^{-5}$	599,6	$1 \cdot 10^{-6}$	590,7
$2 \cdot 10^{-5}$	601,5	$2 \cdot 10^{-6}$	589,9
$3 \cdot 10^{-5}$	603,3	$3 \cdot 10^{-6}$	588,7
$4 \cdot 10^{-5}$	603,9	$4 \cdot 10^{-6}$	587,6
$5 \cdot 10^{-5}$	605,7	$5 \cdot 10^{-6}$	586,4
$7,5 \cdot 10^{-5}$	606,6	$7,5 \cdot 10^{-6}$	584,2
$1 \cdot 10^{-4}$	608,9		
$2 \cdot 10^{-4}$	611,3		
$3 \cdot 10^{-4}$	613,3		
$4 \cdot 10^{-4}$	615,1		
$5 \cdot 10^{-4}$	615,9		
$6 \cdot 10^{-4}$	616,9		

волн генерации, относящиеся к разным концентрациям растворов в кювете 4. На рисунке 2 например показаны фотоснимки лазерных импульсов при нескольких концентрациях активного вещества, перестраивающего генерации.

3. Перестройки генерации можно объяснить, учитывая ход спектров избраженных на рисунке 3. Так как в неселективном резонаторе длина волны генерации лежит при более длинных волнах от максимума спектра флуоресценции, и если в качестве активного вещества используем раствор родамина 6Ж и в кювету 4 наливаем растворы, коэффициент поглощения которых быстро падает с ростом длины волны в интервале в котором может генерировать родмин 6Ж и концентрация которых постепенно увеличивается, тогда с ростом концентрации родамина Б, длина генерации увеличивается. Наоборот, если в кювету 4 наливаем растворы бриллиантового зелёного, коэффициент поглощения которых увеличивается с ростом

длины волны тогда, длина волны генерации уменьшается с ростом концентрации.

Растворы активного и перестраивающего вещества, использованного нами не имеют специфического характера для перестройки генерации, и поэтому этот простой метод дает возможность для перестройки генерации других жид-

ких лазеров. Выгодно и то, что изменение концентрации вызывающей перестройки генерации, не требует повторной оптической юстировки лазера, и так наш метод практичный.

4. Попытались количественно интерпретировать экспериментальные результаты с помощью метода, написанного в [7]. На пороговую плотность радиации накачки получили

$$U_n^{\text{пор}}(v) = C \left[ e^{-h(v_L - v_r)/kT} + \frac{8\pi v_r^2 \tau (K_{\text{пот}} + k(v))}{v^2 n \eta f_q(v_r)} e^{h(v_{\text{эл}}^* - v_L)/kT} \right], \quad (1)$$

где  $c$  — постоянная величина, не зависящая от частоты генерации,  $\tau$  — время затухания флуоресценции,  $n$  — концентрация частиц,  $f_q(v)$  — спектр флуоресценции,  $\eta$  — квантовый выход флуоресценции,  $v_r$  — частота генерации,  $v_{\text{эл}}^*$  — некоторая частота, находящаяся близко к частоте электронного перехода,  $v_L$  — частота максимума спектра люминесценции,  $K_{\text{пот}}$  — коэффициент потери резонаторов,  $h$  и  $k$  — постоянные Планка и Больцмана,  $T$  — температура,  $v$  — скорость света в среде. Справедливость уравнения

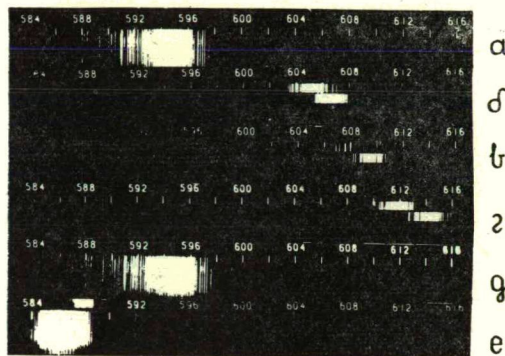


Рис. 2: Смещение спектра генерации родамина 6Ж в кювете 4: а и д — этиловый спирт, б, в, з — родамин Б в концентрациях 5, 7, 8, 10, 20,  $30 \cdot 10^{-6}$  моль/л, е — бриллиантовый зелёный в концентрации  $5 \cdot 10^{-6}$  моль/л

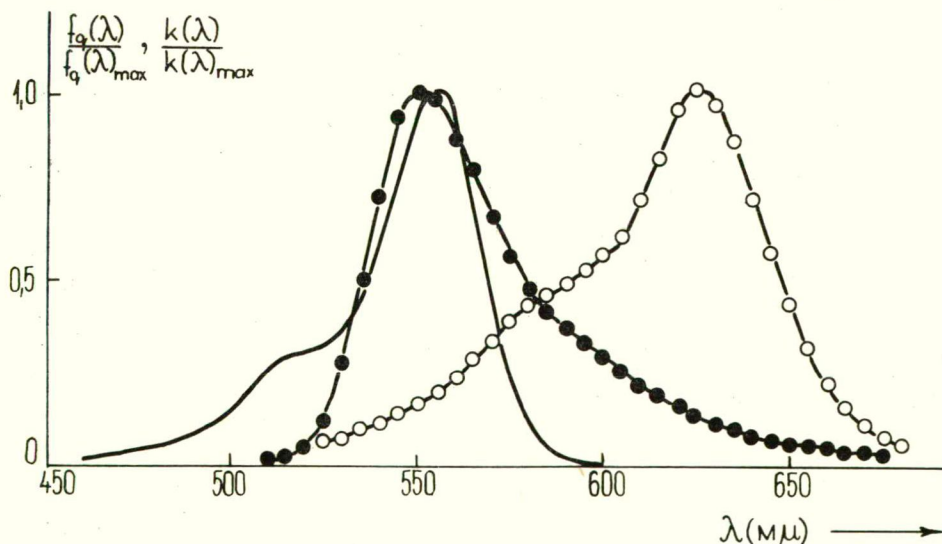


Рис. 3: Спектры поглощения: — родамина Б, о бриллиантового зелёного и • спектр люминесценции родамина 6Ж

(1) ограничена, так как при его выведении предложено два уравнения системы и стационарный режим.

В наших исследованиях по уравнению (1) на счётной машине Минск 22 вычисляли пороговую плотность радиации накачки в зависимости от длины волны генерации. Значение параметра  $K_{\text{пот}}$  в уравнении (1) выбрали так, чтобы средняя частота генерации, полученная экспериментальным путём, и частота

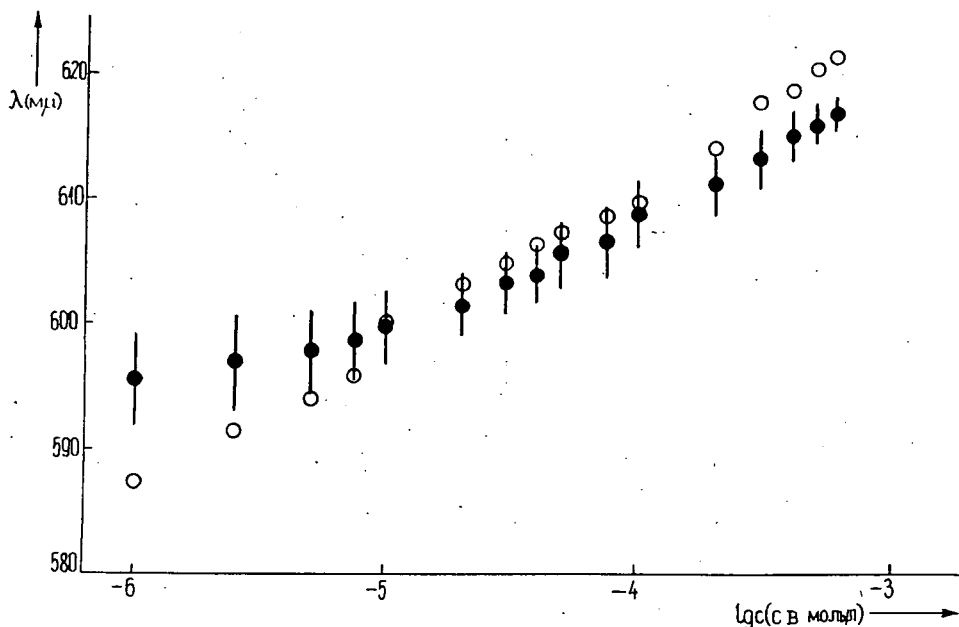


Рис. 4: Длины волн генерируемого излучения; ● экспериментальные, ○ теоретические

минимума функции  $U_n^{\text{пор}}(\nu)$  совпадали и в том случае, когда в кювете 4 находится этиловый спирт. К определённым значениям  $K_{\text{пот}}$  прибавляли коэффициент поглощения  $k(\nu)$  растворов родамина Б, находящихся в кювете 4 и с помощью уравнения (1) для каждой концентрации определяли частоты минимума функции  $U_n^{\text{пор}}(\nu)$ , т. е. частоты генерации. На рисунке 4 видно довольно хорошее совпадение экспериментальных и теоретических данных.

Для развития написанного, в настоящей работе, метода перестройки генерации и теоретического объяснения проводим дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

#### Литература

- [1] Bass, M., J. I. Steinfeld: IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. QE-4 N° 2, 53 (1968);  
 Степанов, Б. И., А. Н. Рубинов: Успехи Физических Наук, 95, 45 (1968);  
 Ketskemeti, I., I. Szalma, L. Kozma und B. Rácz: Zeitschrift für Naturforschung, 25a, 1512 (1970).



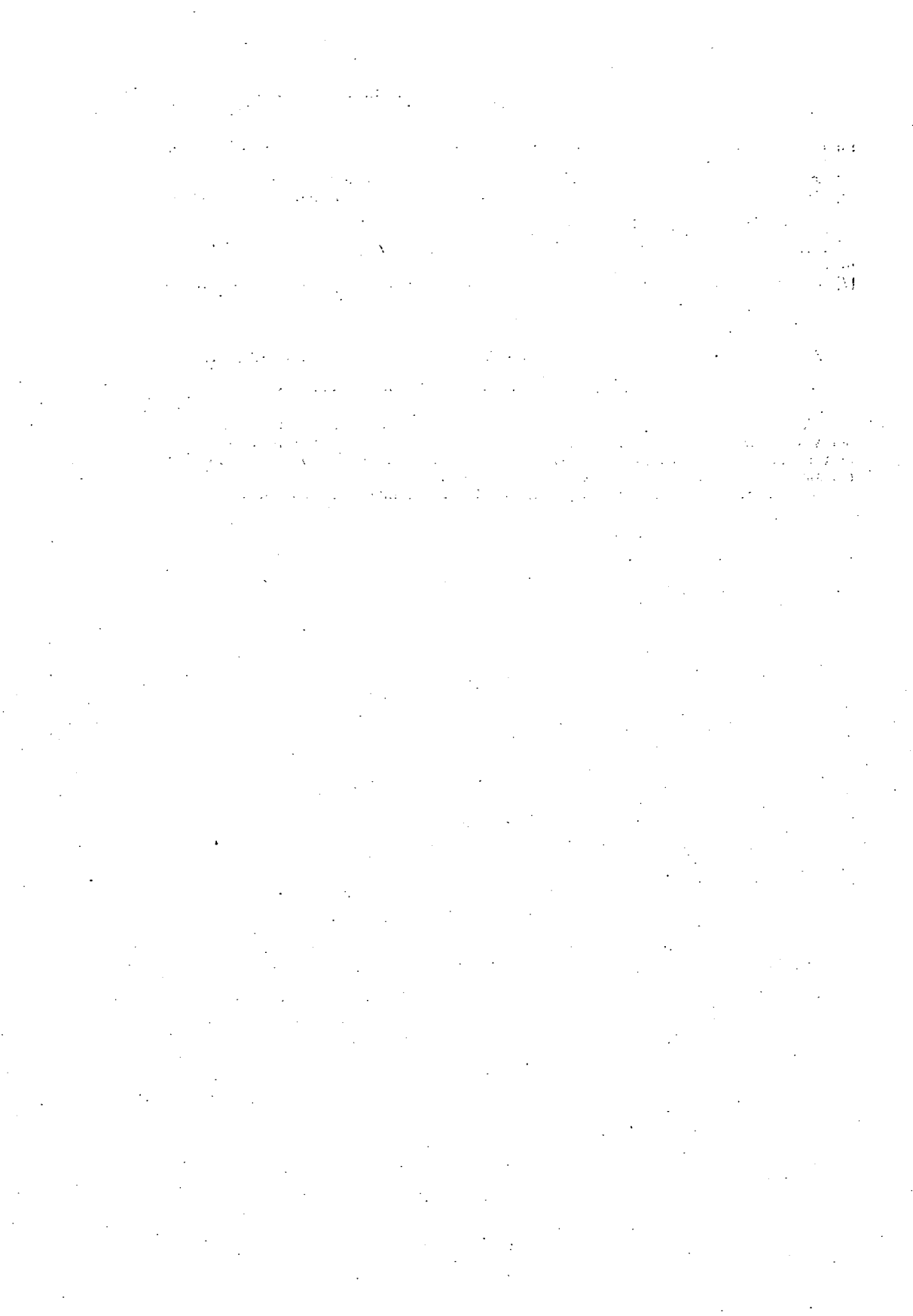
- [2] Пикулик, Л. Г., Л. Ф. Гладченко и А. Д. Дасько: Известия Академии Наук СССР, **34**, 1316 (1970).
- [3] Dienes, A., C. V. Shank, and A. M. Trozzolo: Applied Physics Letters, **17**, 189 (1970).
- [4] Гладченко, Л. Ф., А. Д. Дасько, Л. Г. Пикулик: Журнал Прикладной Спектроскопии, **10**, 578 (1969);  
Schappert, G. T., K. W. Billman, and D. C. Burnham: Applied Physics Letters, **13**, 124 (1968).
- [5] Farmer, G. I., B. G. Huth, L. M. Taylor, and M. R. Kagan: Applied Optics, **8**, 363 (1969).
- [6] Soffer, B. H., and B. B. McFarland: Applied Physics Letters, **10**, 266 (1967).
- [7] Кечкемети, И., Л. Козма, И. Салма, Б. Рац и Э. Хун: Журнал Прикладной Спектроскопии, (в печати).

## A NEW METHOD FOR FREQUENCY TUNING OF ORGANIC DYE LASERS

*Ketskeméty, I., B. Rác, I. Szalma, E. Huhn and L. Kozma*

A new method for the frequency tuning of organic dye lasers is described. Rhodamine 6G was optically pumped and a solution of Rhodamine B or Brilliant green in a separate cuvette placed in the resonator cavity. By changing the concentration of this solution with fixed Rhodamine 6G concentration, it was possible to tune frequency of generation.

A qualitative and quantitative explanation of this tuning method is attempted.



# INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE ABSORPTION PROPERTIES OF DYE-DETERGENT SYSTEMS

by

E. BÁLINT, E. LÉHOCZKI, J. HEVESI

(Institute of Biophysics, Atila József University of Szeged, Hungary)

(Received December 1, 1970)

In this paper the dependence of the absorption properties of detergent solutions on temperature was investigated. Experiments were made for studying the changes in the properties of the different kinds of dyes due to the increase in detergent concentration and in temperature, too. It was found that the increase in temperature shifts the „critical micelle concentration” toward higher detergent concentrations and promotes the dissociation of the water-insoluble complex salts and dimers. From the experimental results it can be concluded that the solubilization of the complex salts and dimers contributes to the increase in the effectivity of the energy migration in mixed dye solutions.

## Introduction

Photosynthesis begins with the photochemical process following the absorption of the light energy. The absorbed energy is transferred from pigment to pigment, from the site of absorption to the molecules actually taking part in the photosynthesis, to the so-called reaction centrum [1]—[2]. The determination of the mechanism of light absorption and energy migration in *in vivo* systems is rather complicated and difficult, because even molecules identical from the chemical point of view may be present in different physical states, and aggregates as well as bondings to other constituents of the chloroplast may lead to further absorption bands in comparison with *in vitro* systems. The investigations are further complicated by the fact that *in vivo* systems are very sensitive to light, to heat and to experimental conditions, and in most cases, the composition of the pigment systems is not known. These difficulties can be partly eliminated by performing the investigations in model-systems sufficiently approximating the structure of the photosynthetizing system [3]—[6].

Models often used to this purpose are solutions containing micelles. The micelles are formed by dissociation of paraffin compounds containing a sufficient number of carbonium atoms in water [7]—[8]. In the course of dissociation these compounds in water break up into negative sulphate-ions and positive carrier-ions. The negative sulphate-ions will form micelles, arrays of lamellar or of spherical symmetry in order to decrease their surface energy. According to our knowledge, about 80 to 100 ions of the detergent used associate to form a micelle [7]. The forming of the micelles usually occurs at a well defined detergent concentration, characteristic for the detergent, the so-called “critical micelle concentration” (c.m.c.).

If light absorbing dyes are added to solutions containing micelles, they will be adsorbed within the micelles, forming systems very similar to the structure of chloroplasts. By choosing adequate dye concentrations, the distance of the dye-ions within the micelles can be made commensurable with the main distance of the photosynthesizing pigments in the *in vivo* systems [9].

In the case of model systems, the properties of the model (the similarity of the model to the modeled system), the dependence of the properties of the model on the c.m.c., and, on the other hand, the dependence of the latter on the dyes used, on their concentration, on the temperature of the system examined have to be known for studying the mechanisms of the processes taking place in the system [10]—[13].

The aim of this paper is to examine the dependence of the absorption properties of the solutions containing micelles on the properties of dyes used, as well as to study the dependence on temperature of the absorptivity of the dye-detergent systems.

### *Composition of the systems examined. Experimental methods*

Sodium lauryl sulphate (NaLS; technical purity from Fluka) was used as detergent without further purification. Water of very low conductivity, obtained by re-distillation of distilled water on the three degrees quartz distillation apparatus, was used as solvent. All parts of the apparatus and also the flasks containing the solutions were purified from the water-soluble impurities by the method of ABEGG [14]. The conductivity of the water obtained with the described method was about 1 to  $2 \times 10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; this value did not change even after storing for a very long time.

Rhodamin 6G (Rhod 6G), Thionin (Th) and Methylene Blue (MB) were used as luminescing dyes. The mixed solutions contained equimolar quantities of Rhod 6G (donor) and Th (acceptor), and Th (donor) and MB (acceptor), respectively. The dyes used were purified by recrystallization from ethanol until unchanging absorption spectra were obtained. In preparing the solutions, the required volumes of stock solution of the dyes and the detergents were pipetted into the flask (first Rhod 6G than Th, and Th and MB, respectively). Finally the detergent was added to the solutions and the mixtures made up to the mark. Purification and preparation of the solutions were made in the Chemical Laboratory of the Institute of Experimental Physics.

Each set of the measurements was completed within 48 hours. The experiments were repeated several times and the results obtained were within the range of the experimental error. For drawing the conclusions, the mean values of the results were used. The absorption spectra were recorded on a spectrophotometer Optica Milano CF—4DR in the spectral range of 450 to 750 nm, at temperatures of 25°C, 50°C and 70°C. The recording unit was a compensograph Type Specdomax C. The experimental temperatures were kept constant with an Höppler ultrathermostat. The changes in the temperature of the solutions did not exceed  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

### Experimental results

In order to study the dependence of the absorption properties of the systems examined on the detergent concentration and on temperature, three different sets of systems were examined:

1.  $2 \times 10^{-5}$  M/l concentration of Th, of MB and of Th + MB,
2.  $5 \times 10^{-6}$  M/l concentration of Th, of MB and of Th + MB,
3.  $5 \times 10^{-6}$  M/l concentration of Rhod 6G, of Th and of Rhod 6G + Th.

The detergent concentration in all solutions was varied between 0 and  $8 \times 10^{-3}$  M/l.

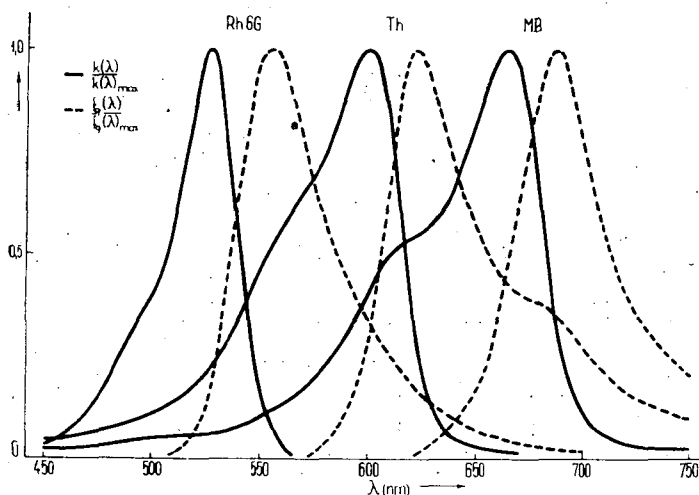


Fig. 1. Absorption (—) and luminescence (---) spectra of Rhod 6G, Th and MB

Fig. 1 shows the absorption and the luminescence spectra of water solutions of the dyes at 25 °C. It can be seen from the position of the spectra that in the case of mixed solutions the energy absorbed by the Rhod 6G is transferred to the Th, that absorbed by Th to the MB, respectively.

It is well known from earlier experiments that the absorption spectra of the solutions are changed by adding detergent to the solution. In Fig. 2 the values of  $k(\lambda)/k(\lambda)_{\max}$  of the mixed solutions of Rhod 6G + Th are plotted as a function of the detergent concentration at different temperatures. The figure shows, that the addition of the detergent shifts the maximum of the spectra towards longer wavelengths by 2–10 nm, but further increases in detergent concentration do not essentially affect the position of the maximum. Increase in temperature exerts no substantial influence on the position of the maxima of the absorption spectra. It can be also seen from the figure that the absorption of Th at  $3,5 \times 10^{-3}$  M/l concentration of the detergent is essentially less than it was in water-solutions, and it also substantially increases with increasing detergent concentration. With increasing tempera-

tures, the absorption maxima increase in the case of low detergent concentration, whereas at higher detergent concentrations decreases in the maxima are found.

In the case of solutions containing low concentrations ( $\sim 2 \times 10^{-3}$  M/l) of the detergent, beside the bands of monomers ( $\alpha$ ) and dimers ( $\beta$ ), a new band ( $\gamma$ ) occurs in the shorter wavelength region of the absorption spectrum. This band,

according to MUKARJEE et al. [13], is due to the presence of water-insoluble dyedetergent complex salts in the solution.

Fig. 3 shows the dependence of the peak absorptions [ $\alpha$  at 600 nm,  $\beta$  at 565 nm and  $\gamma$  at 465 nm] of  $5 \times 10^{-6}$  M/l Th solutions on detergent concentration. It can be seen that the maxima of the  $\alpha$ -bands increase up to the c.m.c.; above the c.m.c. they practically do not change. The  $\beta$ -band due to the dimers systematically decreases above the c.m.c. The  $\gamma$ -band has a maximum at the smallest detergent concentration ( $2 \times 10^{-3}$  M/l), above which it decreases up to the c.m.c., to remain constant at higher concentrations. The disappearing of the  $\gamma$ -band at the c.m.c is due to the solubilization of the dye-detergent complex salts, i.e. to their incorporation into micelles [15].

The fact that the maximum of the  $\alpha$ -band in detergent solutions above the c.m.c. is higher than it was in water-solutions makes probable that under these circumstances the dye molecules become free from the mixed micelles and/or the

dye-aggregates present in the water-solutions are solubilized [12]. These changes in the system promote the equal distribution of the dye molecules within the micelles.

In the case of MB solutions with concentration of  $2 \times 10^{-6}$  M/l one can observe a small  $\gamma$ -band of much less intensity than in Th. solutions; this band is totally absent in MB solutions of  $5 \times 10^{-5}$  M/l concentration. The dependence of the bands  $\alpha$  and  $\beta$  on the dye concentration fully agrees with that found in Th. solutions. These changes can be explained in the same way as given in the case of Th. solutions. The dependence on detergent concentration of the maxima values of the absorption bands  $\alpha$  and  $\beta$  in MB solutions of  $5 \times 10^{-6}$  M/l concentration can be seen from the data listed in Table I.

In solutions of Rhod 6G, beside the  $\gamma$ -band also the  $\beta$ -band is totally absent. In the case of solutions containing very small amounts of detergent ( $2 \times 10^{-3}$  and

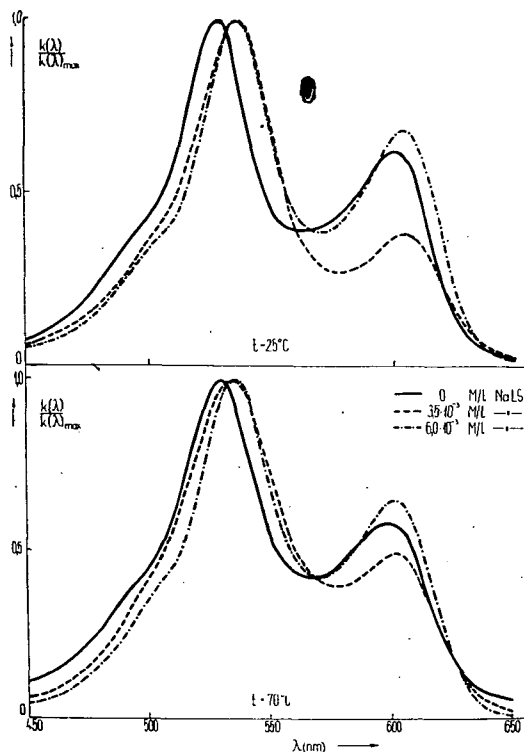


Fig. 2. Absorption spectra of Rhod 6G and Th with identical concentration of  $5 \cdot 10^{-6}$  M/l at different temperatures and at different detergent concentrations

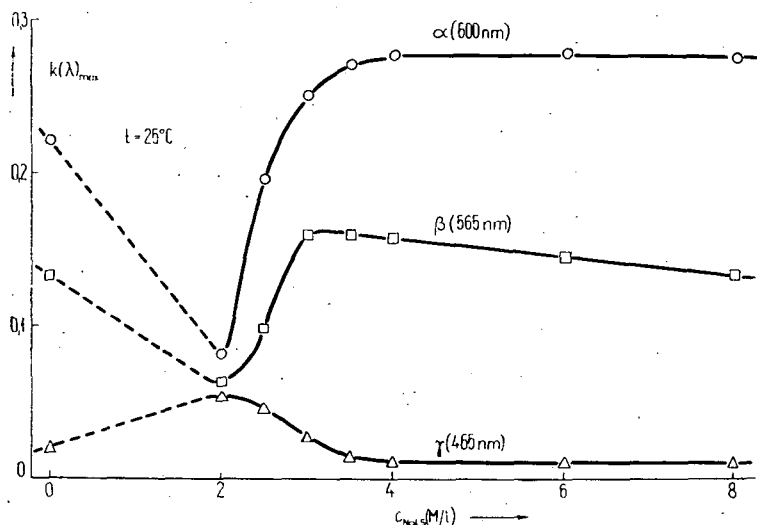


Fig. 3. Absorption bands of Th with  $5 \cdot 10^{-6}$  M/l concentration at different detergent concentrations

$2,5 \times 10^{-3}$  M/l) a little "shoulder" appears in the absorption spectrum around 500 nm, which gradually disappears with increasing detergent concentration.

Table I

Absorption maximum values,  $k(\lambda)_{\max}$ , in the  $\alpha$ - and  $\beta$ -bands of MB solutions with  $5 \cdot 10^{-6}$  M/l. concentration at different temperatures and different detergent concentrations

$C_{NaLS} \cdot 10^3$ (M/l)	$\alpha$			$\beta$		
	25 °C	50 °C	70 °C	25 °C	50 °C	70 °C
0	0,760	0,752	0,743	0,392	0,403	0,423
2,0	0,483	0,631	0,678	0,495	0,474	0,469
2,5	0,772	0,716	0,695	0,459	0,467	0,469
3,0	0,730	0,771	0,759	0,440	0,457	0,468
3,5	0,857	0,832	0,794	0,437	0,457	0,469
4,0	0,940	0,867	0,831	0,434	0,452	0,467
6,0	0,950	0,918	0,891	0,432	0,445	0,469
8,0	0,960	0,940	0,920	0,435	0,447	0,463

In Fig. 4 the maximum values of absorption bands measured in the case of system 2 are plotted as a function of detergent concentration. It can be seen from the figure that in these mixed systems (Th and MB with identical concentrations of  $5 \times 10^{-6}$  M/l) a  $\gamma$ -band due to the significant overlap of the absorption spectra can also be observed.

The experimental results prove, that with increasing temperatures the  $\alpha$ - and the  $\beta$ -bands increase, while the  $\gamma$ -band decreases in all examined systems. This change in the bands can be well observed in solutions containing low dye concentration.

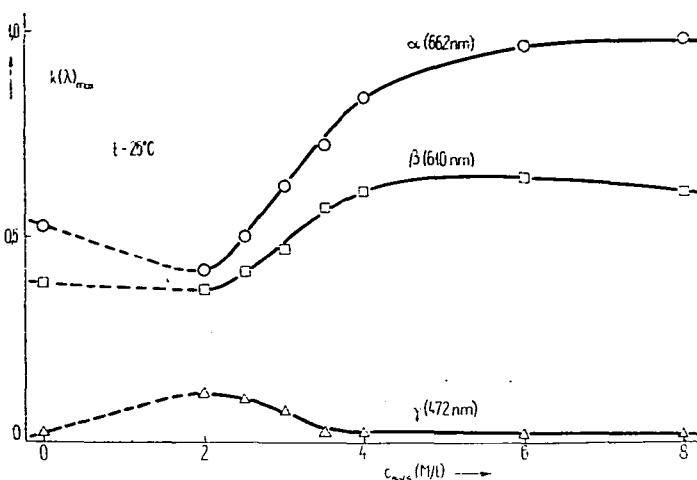


Fig. 4. Absorption bands of Th and MB with equivalent concentrations of  $5 \cdot 10^{-6}$  M/l

Fig. 5 shows the changes of the values of  $k(\lambda)_{\max}$  due to the influence of temperature for the  $\alpha$ - and  $\beta$ -bands of Th solutions of  $5 \times 10^{-6}$  M/l concentration. The decrease in the maximum of the  $\gamma$ -band with increasing temperature can be explained by more complete solubilization of the water-insoluble complex salts. This change observed at low detergent concentrations causes the increase in monomer dye concentration, which can be seen from the changes in the  $\alpha$ -band.

In the range of detergent concentrations above the c.m.c. the maximum values of the  $\alpha$ -band (and similarly of the  $\beta$ -band) decrease with increasing temperature.

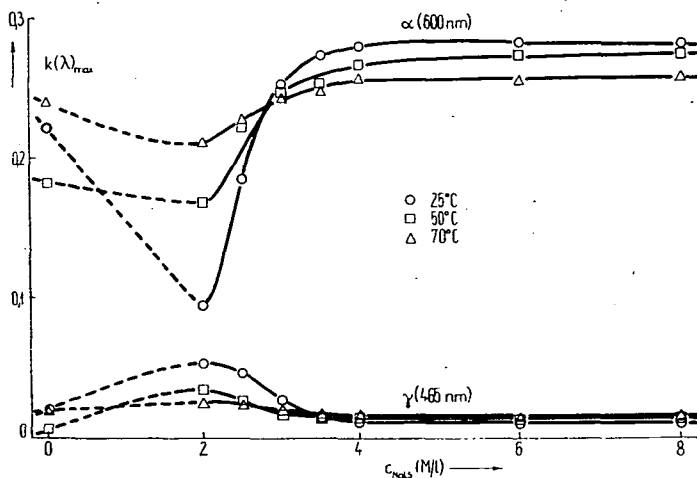


Fig. 5. Absorption bands of Th with  $5 \cdot 10^{-6}$  M/l concentration at different temperatures and different detergent concentrations



In this concentration range the solubilization of the dye-detergent complex salts and that of the dimers is probably completed and therefore an increase in temperature causes the decrease of the absorption coefficients [16]. The very little increase in the  $\gamma$ -band which can be observed is probably due to the broadening of the spectrum under the influence of temperature. Such a broadening of the spectrum due to increasing temperature can be observed in Fig. 2, too.

Table II

Absorption maximum values,  $k(\lambda)_{\max}$ , in the  $\alpha$ - and  $\beta$ -bands of Th solutions with  $2 \cdot 10^{-5}$  M/l concentration at different temperatures and different detergent concentrations

$C_{NaSL} \cdot 10^3$ (M/l)	$\alpha$			$\beta$		
	25 °C	50 °C	70 °C	25 °C	50 °C	70 °C
0	0,995	0,887	1,266	0,599	0,576	0,836
2,0	0,232	0,355	0,834	0,142	0,269	0,637
2,5	0,322	0,584	0,486	0,208	0,391	0,659
3,0	0,520	0,729	0,949	0,249	0,532	0,682
3,5	0,759	0,928	1,071	0,476	0,645	0,744
4,0	1,106	1,129	1,172	0,649	0,726	0,764
6,0	1,280	1,320	1,338	0,686	0,756	0,770
8,0	1,382	1,414	1,446	0,660	0,730	0,781

It can be seen from the data of Table II that the values of the coefficients in the  $\alpha$ -band increase with increasing temperature. This clearly shows that the solubilization of the dye-aggregates is not complete at room-temperature even at the detergent concentration of  $8 \times 10^{-3}$  M/l and the solubilization is going on under the influence of the temperature.

In order to clear up the changes in the absorption properties of mixed systems, the difference spectra of the systems were also studied. These spectra were calculated from the relation

$$[k(\lambda)_D - k(\lambda)_A] - k(\lambda)_K = D(\lambda) \quad (1)$$

using the measured values of the wavelength dependent absorption coefficients. Here  $k(\lambda)_D$  means the absorption coefficient of the donor,  $k(\lambda)_A$  that of the acceptor and  $k(\lambda)_K$  that of the mixture measured at the same detergent concentration,  $D(\lambda)$  is the value of the calculated difference spectrum depending on the wavelength. As well known, these spectra show very sensitively the changes in the system, the formation of the dimers and of the water-insoluble complex salts. It is also known that the value of  $D(\lambda)$  is only positive if there is some kind of interaction between the dye molecules present in the solution [5].

In Table III the values of the difference spectra for mixed solutions of Rhod 6G and Th, both of  $5 \times 10^{-6}$  M/l concentration, and  $2 \times 10^{-3}$  M/l detergent concentration are tabulated for two different temperatures. It can be seen from the Table that with increasing temperatures, i.e. with increasing solubilization of the dimers and of the complex salts, the positive values of the difference spectra show a significant decrease.

Table III

Calculated difference spectra of mixed solutions of Rhod 6G and Th with identical concentrations of  $5 \cdot 10^{-6}$  M/l at different temperatures

$\lambda$ (nm)	$D(\lambda) \cdot 10^2$		$\lambda$ (nm)	$D(\lambda) \cdot 10^2$	
	25°C	70°C		25°C	70°C
450	1,37	2,0	580	13,6	5,5
460	-1,54	2,2	590	17,9	9,1
470	-3,06	1,2	600	23,3	14,7
480	-2,01	1,0	610	23,3	16,5
490	-0,86	1,4	620	19,2	14,7
500	0,61	1,7	630	15,0	11,0
510	0,19	1,9	640	13,1	10,8
520	2,2	2,0	650	14,2	11,0
530	2,9	2,4	660	14,5	11,4
540	4,2	2,0	670	13,4	10,3
550	6,9	3,4	680	9,1	8,3
560	9,1	4,0	690	5,6	4,8
570	11,0	3,8	700	3,8	2,4

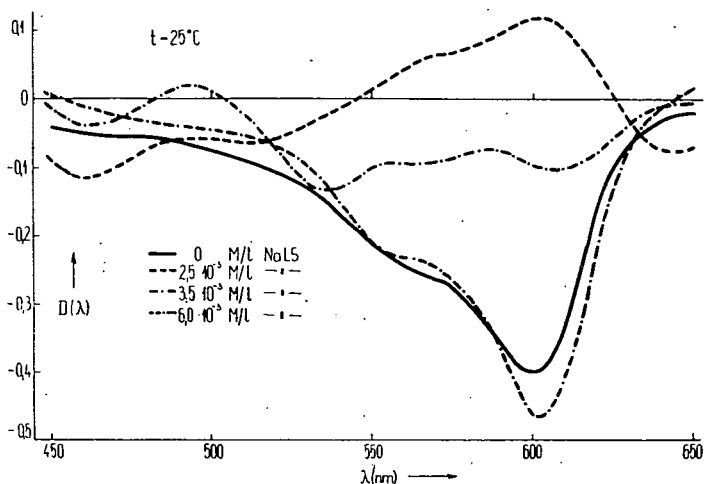


Fig. 6. Calculated difference spectra of Rhod 6G and Th with identical concentrations of  $5 \cdot 10^{-6}$  M/l at different detergent concentrations versus wavelength

Fig. 6 shows the difference spectra for mixtures of Rhod 6G and Th, both of  $5 \times 10^{-6}$  M/l concentration measured at 25°C for four different detergent concentrations. It can be seen that in solutions containing very low detergent concentration the difference spectra have a broad positive region, consequently, at this detergent concentration, there exists a strong interaction between the detergent and the dye particles. With increasing detergent concentration the positive region decreases and

the values of  $D(\lambda)$  at detergent concentration of  $6 \times 10^{-3}$  M/l are very close to those obtained with water-solution. This means that at this temperature the solubilization of the complex salts is completed.

### Conclusions

As our results prove, the absorption properties of the systems examined are very strongly changed by adding even small amounts of detergent to the solution. Dimerization and the formation of water-insoluble complex salts in the system, due to the influence of the detergent, change the absorption properties of the system. At detergent concentrations above the c.m.c. the inner structure of the system undergoes significant changes [18]; the lamellar structure developed and the energy migration between the dye molecules adsorbed in it make the system suitable for serving as a model for studying the mechanism of energy migration, which plays a very important role in photosynthesis.

The influence of the changes in the temperature is also very significant with respect to the absorption properties of the micelle-systems. Increases in temperature shift the value of c.m.c. toward higher detergent concentrations and promote the solubilization of dimers and of water-insoluble dye-detergent complex salts, increasing thereby the number of free dye molecules, which play an important role in the energy migration occurring in the system.

The absorption properties of the systems examined are also dependent on the quality of the dye used. The strongest changes in the absorption properties due to temperature were found in the case of Th and of MB, which both are susceptible to dimerization [17]. The influence of the detergent concentration on the absorption properties of the systems also appears to be the highest for these dyes.

Experiments for studying the physical properties of the model-systems, as well as for clearing up the dependence of the yield of the energy transfer on the concentration of the dyes in such systems are in progress.

\* \* \*

The authors are indebted to sincere thanks to Prof. L. SZALAY, Director of the Institute of Biophysics for valuable advices during the preparation of the manuscript.

### References

- [1] *Duysens, L. N. M.*: Progress in Biophysics **14**, 1 (1964).
- [2] *Förster, Th.*: Ann. Physik **2**, 55 (1948).
- [3] *Teale, F. W. I.*: Nature **181**, 416 (1958).
- [4] *Cellarius, R. A., D. Manzerall*: Biochim. Biophys. Acta **112**, 235 (1966).
- [5] *Singhal, G. S., E. Rabinowitch, J. Hevesi, V. Srinivasan*: Photochem. Photobiology **11**, 531 (1970).
- [6] *Tweet, A. G., W. D. Bellamy, G. L. Gaines, Jr.*: J. Chem. Phys. **41**, 2068 (1964).
- [7] *Harkins, W. D., R. W. Mattoon, M. L. Corrin*: J. Amer. Chem. Soc. **68**, 220 (1946).
- [8] *McBain, J. W.*: Trans. Farad. Soc. **9**, 99 (1913).
- [9] *Corrin, M. L., W. D. Harkins*: J. Chem. Phys. **14**, 641 (1946).
- [10] *Lehoczki, E., E. Bálint, J. Hevesi*: Zh. Prikl. Spectr. (to be published).
- [11] *Corrin, M. L., H. B. Klevens, W. D. Harkins*: J. Chem. Phys. **14**, 480 (1946).
- [12] *Hevesi, J., E. Bálint, E. Lehoczki*: Acta Phys. Polon. Sci. **A38**, 185 (1970).

- [13] Mukarjee, P. M., K. J. Mysels: J. Amer. Chem. Soc. 77, 2937 (1955).
- [14] Erdey-Gruz, T., J. Prosz: Fizikai-kémiai Praktikum (Tankönyvkiadó, Budapest, 1962).
- [15] Sheppard, S. E., et al.: Rev. Mod. Phys. 14, 303 (1942).
- [16] Hevesi J., L. Kozma: Acta Phys. Hung. 20, 351 (1966).
- [17] Förster, Th.: Fluoreszenz organischer Verbindungen (Wandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1951).
- [18] Hevesi, J., E. Lehoczki, E. Bálint: Zh. Prikl. Spectr. 13, 458 (1970).

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АБСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРАСИТЕЛЬ-ДЕТЕРГЕНТ СИСТЕМ

Э. Балинт, Э. Лехоцки, Я. Хевеши

Изучалось изменение абсорбционных свойств растворов различных краситель-детергент систем при увеличении концентрации детергента и температуры. Установили, что при повышении температуры «критическая концентрация мицеллообразования» смещается в сторону более высокой концентрации детергента и способствует распаду нерастворимых в воде комплексных солей и димеров. Результаты показывают, что растворение таких ассоциатов приводит к повышению эффективности переноса энергии происходящего в смешанных растворах.

## ZUR KRISTALLISIERUNG DES SELENS IN PRESSKÖRPERN

Von

J. KISPÉTER, P. GADÓ,\* L. GOMBAY UND J. LANG

Institut für Experimentalphysik der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 9 Mai, 1970)

Es wurden die Zusammenhänge zwischen den aus Röntgendiffraktions- und elektrischen Messungen bestimmten Eigenschaften des Selen während des Kristallisationsprozesses in Preßkörpern untersucht. Es wurde festgestellt, daß die Verhältnisse für die Kernbildung um 100 °C optimal sind, die elektrischen Parameter in der Nähe dieser Temperatur sowie bei 140 °C, an der Grenze der durch die Kernbildung und durch das Anwachsen der Kristallitgröße charakterisierten Phasen, Extremwerte aufweisen. In der Nähe des Schmelzpunktes, um 217 °C ist das starke Anwachsen der Kristallitgröße mit der Zunahme der Leitfähigkeit, der Lochkonzentration und der Beweglichkeit verbunden.

Wie bekannt, wird die Kristallisierung des Selen sowohl durch den Reinheitsgrad bzw. die eventuelle Dotierung, als auch durch die Wärmebehandlung empfindlich beeinflusst. In der Literatur sind zahlreiche Untersuchungen zu finden, die den Kristallisationsprozeß mit Röntgen- und Elektrondiffraktionsmethoden, sowie durch Messung der elektrischen und photoelektrischen Eigenschaften verfolgen [1—4]. Es zeigt sich, daß der strukturelle Aufbau in der Ausbildung der elektrischen Eigenschaften des Selen eine entscheidende Rolle spielt; deshalb ist es nötig, bei der Untersuchung der Ausbildung des hexagonalen Selen aus der amorphen Phase die Untersuchung der Struktur mit derjenigen der elektrischen Eigenschaften zu verknüpfen [5—7].

Die vorliegende Arbeit verfolgt ein ähnliches Ziel, indem sie die Untersuchung der Röntgendiffraktion von massiven Selenproblem mit der Messung der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft bei Zimmertemperatur während des Kristallisationsprozesses verbindet.

Als Ausgangsmaterial wurde Selen von 99,996% Reinheit benützt. Die Proben bestanden aus 1 mm dicken zylindrischen Preßkörpern, die aus amorphem Selenpulver mit 100 kp/cm<sup>2</sup> Druck hergestellt wurden. Die Proben wurden mit einer Heizgeschwindigkeit von 0,5 Grad/min auf die im Temperaturbereich von 80 °C bis 217 °C liegenden Meßtemperaturen aufgeheizt und für je 30 Minuten an der jeweiligen konstanten Meßtemperatur (mit 0,5 °C Genauigkeit) gehalten. Die Temperaturgrenzen der Untersuchungen waren durch das Temperaturgebiet beschränkt, in dem gut auswertbare Röntgendiffraktionsbilder erhalten werden konnten.

\* Vereinte Glühlampen und Elektrizität A. G., Abteilung für Materialprüfung, Budapest

Die strukturellen und die elektrischen Eigenschaften wurden an denselben Proben untersucht. Um einen ohmschen Kontakt für die elektrischen Messungen zu sichern, wurden auf die polierte und in Natriumsulphit geätzte Oberfläche der aus den Preßkörpern ausgeschnittenen 5 mm breiten Proben Goldelektroden in 8 mm Entfernung aufgedampft.

Die Röntgenuntersuchungen wurden bei der mittels eines LiF-Einkristalls monochromatisierten Wellenlänge der Cu K $\alpha$  Dublettlinie, mit einem Philipsschen registrierenden Röntgendiffraktometer durchgeführt.

Die Röntgenuntersuchungen dienten zur Bestimmung von zwei charakteristischen Daten: dem Kristallisationsgrad und der Kristallitgröße. Der Kristallisationsgrad wurde durch das Verhältnis der Integralintensität der (101)-Linie des kristallinen Selen in der untersuchten Probe zu der Integralintensität derselben Linie des bei 217 °C kristallisierten Materials bestimmt, wobei vorausgesetzt wird, daß dieses Verhältnis sich mit dem Kristallitgehalt der Probe linear ändert. Die Kristallitgröße wurde aus der Halbwertbreite der (101)-Linie mit dem Zusammenhang

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \Theta}$$

berechnet, wo  $\lambda$  die Wellenlänge,  $\Theta$  den Braggischen Reflexionswinkel und  $B$  die Halbwertbreite der (101)-Linie des Selen im Vergleich mit der einer nahen Linie eines Silizium-Standards bedeutet.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde bei 1 V/cm Feldstärke gemessen, die Thermokraft mit Hilfe eines hochohmigen Clamann & Grahnert-schen Gleichstrom-Meßverstärkers für Temperaturdifferenzen von 2—3 °C bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß die effektive Masse der Löcher im  $p$ -leitenden Selen der Ruhemasse der Elektronen gleich ist, konnte aus der elektrischen

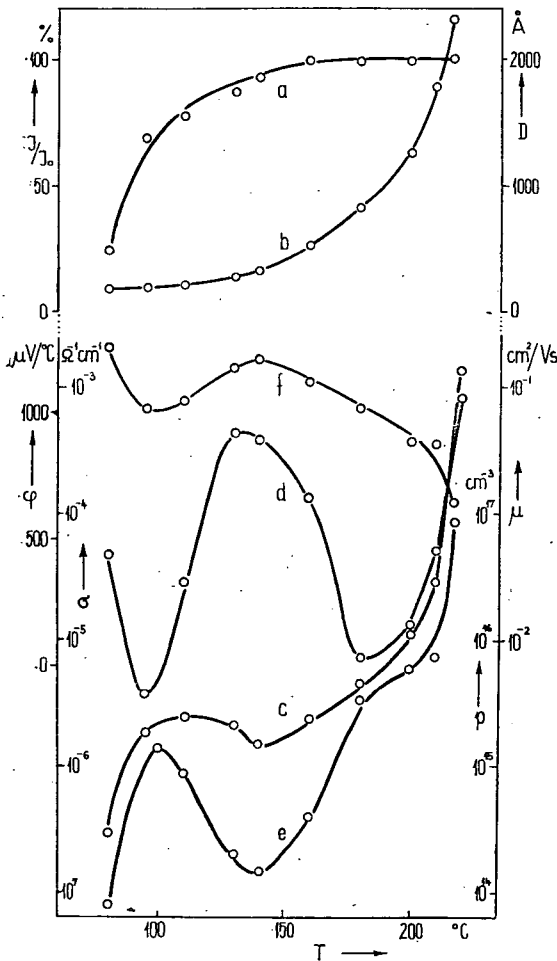


Fig. 1. Änderung des Kristallisationsgrades  $I/I_0$  (Kurve a), der Kristallitgröße  $D$  (Kurve b), der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  (Kurve c), der Thermokraft  $\varphi$  (Kurve d), der Lochkonzentration  $p$  (Kurve e) und der Lochbeweglichkeit  $\mu$  (Kurve f) in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kristallisationsprozesses

Leitfähigkeit und der Thermokraft die Konzentration und die Beweglichkeit bestimmt werden.

Die Resultate der Röntgendiffraktionsmessungen sowie die entsprechenden gemessenen und berechneten elektrischen Daten sind, in Abhängigkeit von der benützten Kristallisationstemperatur, in Fig. 1. dargestellt. Bei der in der beschriebenen Weise durchgeführten Kristallisation zeigt die Kurve des Kristallisationsgrades (Kurve *a*) von 80 °C an eine stark ansteigende Tendenz, bis sie bei etwa 140 °C einen Sättigungswert erreicht. Gleichzeitig zeigt die Kristallitgröße im Intervall von 80 °C bis 140 °C (Kurve *b*) nur eine geringfügige Änderung, während sie über 140 °C — zum Teil wohl auf Kosten der Anzahl der Kristallite, wie es Kurve *a* und Fig. 3. in [7] zeigt — stark anwächst.

Die elektrische Leitfähigkeit (Kurve *c*) zeigt zwischen 80 °C und 100 °C, sowie zwischen 160 °C und 217 °C stark ansteigende Abschnitte, während sie sich zwischen 100 °C und 160 °C nur wenig ändert, indem sie eine flache Inflexion mit einem Maximum und einem Minimum zeigt. Der Anstieg der Kurve wird in der Nähe von 217 °C sehr steil. Die Änderung der Thermokraft (Kurve *d*) zeigt einen Verlauf, der demjenigen der Leitfähigkeit im ganzen Temperaturbereich entgegengesetzt ist; das in der Nähe von 100 °C bzw. 140 °C auftretende Minimum bzw. Maximum sind aber viel schärfer als die der Leitfähigkeitskurve. Die Werte der aus der Leitfähigkeit und der Thermokraft berechneten Lochkonzentration und Lochbeweglichkeit sind durch die Kurven *e* bzw. *f* dargestellt. Die Änderung der Lochkonzentration während der Kristallisation zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Leitfähigkeit. Die Beweglichkeit ändert sich — wie es zu erwarten war — in entgegengesetztem Sinne, das Temperaturgebiet über 180 °C ausgenommen, wo auch die Beweglichkeit eine wachsende Tendenz annimmt.

Auf Grund der Röntgendiffraktionsmessungen zeigt es sich klar, daß der Kristallisationsprozeß aus zwei einander folgenden Hauptphasen besteht: aus dem Bereiche der Kernbildung, und dann, nach dessen Beendigung, als der amorphe Anteil größtenteils verbraucht ist, aus dem Bereiche des Anwachsens der Kristallite. Bis 140 °C erscheint in den Änderungen aller Parameter die Rolle der Kernbildung überwiegend, während über dieser Temperatur das Wachsen der Kristallite den Vorgang bestimmt. An der Grenze beider Phasen, bei etwa 140 °C, zeigen die elektrischen Parameter Extremwerte. Die in der Umgebung von 100 °C, also noch in der Kernbildungsphase zu findenden Extremwerte sind durch die Annahme zu erklären, daß sich bei dieser Temperatur optimale Verhältnisse für die Kernbildung ausbilden, während bei höheren Temperaturen, infolge der Abnahme des amorphen Anteils, die Kernbildungsgeschwindigkeit wieder abnimmt. Das Anwachsen der Kristallitgröße über 140 °C bringt eindeutig die Zunahme der Lochkonzentration mit sich, während in der Nähe von 217 °C, d.h. des Schmelzpunktes, die weitere Kristallisation der bereits polykristallinen Probe ihren höchsten Grad erreicht, was auch ein sehr starkes Anwachsen der elektrischen Leitfähigkeit hervorruft [8]. Dies kann auch eine Folge der erneuten Zunahme der aus den obigen Daten berechneten Beweglichkeit über 180 °C sein, nach der zwischen 140 °C und 180 °C gefundenen abnehmenden Tendenz. Zur weiteren Klärung des Kristallisierungsprozesses sind weitere Messungen an ähnlichen Proben im Gange.

Es ist zu bemerken, daß unsere Versuche über die Kristallisationsprozesse von aufgedampften Selschichten auf ähnliche Resultate bezüglich der Änderung der elektrischen Parameter führten.

## Literatur

- [1] *Mamedov, K. P., Z. D. Nurieva*: Kristallografiya **9**, 271 (1964).
- [2] *Tomo-ō Satō, Hideo Kaneko*: Tech. Rep. Tohoku Univ. **14**, 45 (1949).
- [3] *Makoto Shiojiri*: Japan J. Appl. Phys. **6**, 163 (1967).
- [4] *Blankenburg, L., G. Dietzel, P. Görlich, A. Kroch*: Jena. Jb. 1958 II, 115.
- [5] *Mamedov, K. P., Z. D. Nurieva*: Isw. AN Aserb. SSS, Ser. fiz.-mat. i tech. N° 2, 47 (1962).
- [6] *Blet, G.*: Phys. Radium Phys. Appl. **22**, 17A (1961).
- [7] *Kispéter J., L. Gombay, J. Lang*: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 27 (1966).
- [8] *Eggert, H.*: Der Einfluß von Dotierung auf die Leitfähigkeit des polykristallinen Selen und Aufstellung eines Leitfähigkeitsmodells, Dissertation, Berlin (1965).

## О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЕЛЕНА В ПРЕССОВЫХ СЛОЯХ

*Й. Кишпетер, П. Гадо, Л. Гомбай, Я. Ланг*

При кристаллизации была установлена связь свойства селена в прессованных слоях между рентгендифрактометрическими и электрическими исследованиями. Установлено, что условия возникновения центров кристаллизации около 100 °С являются оптимальными, на границе возникновения центров кристаллизации и роста величин кристаллов при 140 °С электрические параметры имеют крайние значения. Вблизи 217 °С сильный рост величин кристаллов сопровождается и с интенсивным ростом электрической проводимости, дырочной концентрации и подвижности.



# ÜBER SILBERSENSIBILISIERUNG AUS KOLLOIDALER CdS-LÖSUNG HERGESTELLTER GESINTERTER PHOTOWIDERSTÄNDE

Von

M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 21. April 1970)

Die Sensibilisierung der gesinterten CdS-Schichten mit Silber wurde durch die Anwendung von Silbernitrat und Silbersulfid in der kolloidalen CdS-Lösung verwirklicht. Das Wesentliche des bereits früher beschriebenen Verfahrens [1] besteht darin, daß die gewünschte Dotierung durch Anwendung von wasserlöslichen und während der Wärmebehandlung in ihre Elemente zerfallenden Verbindungen in die CdS-Photowiderstände eingebaut wird. Die erwähnten beiden Verbindungen erwiesen sich zu diesem Zwecke gut verwendbar, obwohl das Silbersulfid in Wasser nur in sehr geringen Mengen löslich ist. Mit beiden Verbindungen ließen sich Dotierungen von homogener Verteilung erzielen. Die Lichtempfindlichkeit der so hergestellten Schichten ist um mehrere Größenordnungen höher, als die der undotierten. Das für das Silber charakteristische Empfindlichkeitsmaximum erscheint in der spektralen Verteilung der Lichtempfindlichkeit an derselben Stelle, wie bei mit Silber dotierten CdS-Einkristallen.

## *Herstellung der CdS-Photowiderstände*

Das Silbernitrat, ebenso wie das Silbersulfid, wurde in einer kolloidalen CdS-Lösung gelöst. Die vollständige Lösung der in sehr geringer Konzentration zugegebenen, in Wasser schwer löslichen Silbersulfids nahm einige Tage in Anspruch. Die erwähnten Lösungen wurden auf mit Platinelektroden versehene Quarzglasplatten aufgetragen; der Abstand der Elektroden wechselte zwischen 1–5 mm. Das Eintrocknen des aufgetragenen Materials wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt und ergab eine homogene Verteilung. Um die gewünschte Dotierung in die CdS-Schicht einzubauen, wurden die Platten einer Wärmebehandlung zwischen 450–500 °C unterworfen. Zur Ermittlung der optimalen Temperatur und Zeitdauer wurden in der Versuchsreihe beide systematisch geändert.

## *Meßergebnisse*

Zur Aufnahme der Lichtempfindlichkeit der mit Silber dotierten CdS-Photowiderstände wurde ein Monochromator SPM1, ein Skalengalvanometer und ein  $\mu$ A-Amperemeter benützt. Die Belichtung geschah mit einer 90 W Wolframglühlampe, die Spannung, die den Anforderungen entsprechend zwischen 1 und 100 V kontinuierlich geändert werden konnte, wurde von einer Anodenbatterie geliefert. Die Intensität des aus dem Monochromator bei verschiedenen Wellenlängen aus-

tretenden Lichtes wurde mit einem Thermoelement gemessen, um den gemessenen Photostrom bei der Darstellung der spektralen Empfindlichkeit auf die gleiche Belichtungsstärke beziehen zu können.

Der Widerstand der eingetrockneten Schichten betrug  $10^8$ – $10^9 \Omega$ , und nahm nach dem Ausglühen im allgemeinen um 1–2 Größenordnungen ab. Bei der Ver-

änderung des Elektrodenabstandes zeigte sich, daß bei 1 mm Abstand 100 V; bei einer Zunahme des Abstandes um je 1 mm um je 100 V höhere Spannungen ohne Durchschlag angewandt werden konnten.

Zur Ausbildung der maximalen Lichtempfindlichkeit waren nach unseren Versuchen bei  $500^\circ\text{C}$  20 Minuten nötig. Es wurde auch der Zusammenhang zwischen Photostrom und Belichtungsstärke untersucht. Es ergab sich der exponentielle Zusammenhang  $i \sim CI^x$ , (wo  $i$  die Photostromstärke,  $I$  die Belichtungsstärke bedeutet); für  $x$  wurden Werte zwischen 0,75 und 0,80 erhalten.

Die spektrale Lichtempfindlichkeit von mit Anwendung von Silbernitrat dotierten CdS-Schichten ist Fig. 1 dargestellt.<sup>1</sup>

Es ist ersichtlich, daß das neben dem charakteristischen Maximum erscheinende neue

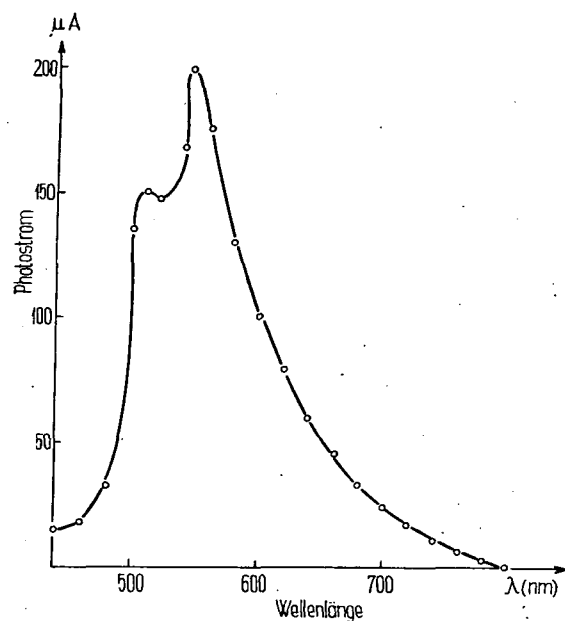


Fig. 1. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit aus silbernitratthaltigen Kolloidlösungen hergestellter CdS-Photowiderstände

Maximum bei 545 nm zu finden ist, was mit den an CdS-Einkristallen gefundenen Werten [2–3] gut übereinstimmt.

Empfindlichkeitskurven der aus Silbersulfat und Silberchlorid enthaltenden CdS-Kolloidlösungen hergestellten Photowiderstände sind in Fig. 2 zu sehen.

Die spektrale Empfindlichkeit der mit Silbersulfid dotierten Schichten (Kurve a) stimmt mit derjenigen der mit Silbernitrat dotierten überein. Die Dotierung mit Anwendung von Silberchlorid erzeugte zwei Maxima (Kurve b); eine von diesen entspricht der Silberdotierung, das andere kann dem Chlor zugeschrieben werden. Ähnliche Verteilungskurven wurden erhalten, wenn in der Silbernitrat enthaltenden Lösung auch  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aufgelöst wurde.

<sup>1</sup> Die Werte des Photostromstärke sind in den spektralen Empfindlichkeitskurven auf gleiche Belichtungsintensität umgerechnet dargestellt. Bei den Messungen wurde eine Spannung von 10 V angewandt. Die Abmessungen der lichtempfindlichen Fläche waren  $1\text{ mm} \times 6\text{--}8\text{ mm}$ , bei einer Schichtdicke von  $25\text{--}30\mu$ .

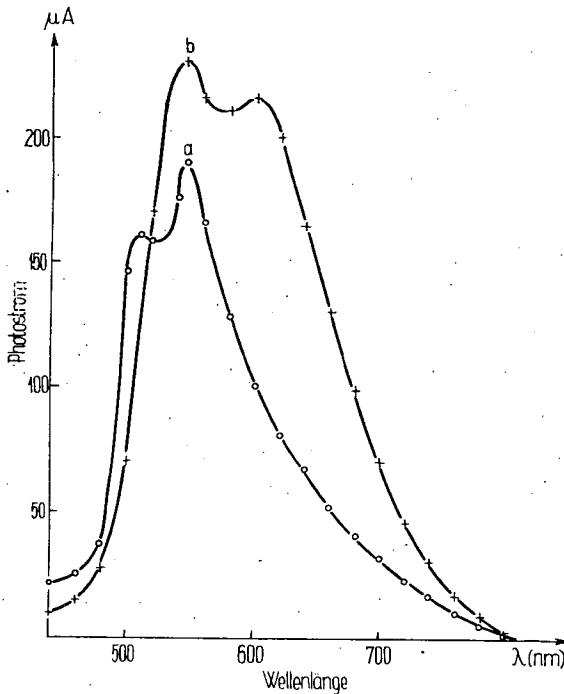


Fig. 2. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von CdS-Photowiderständen mit Silbersulfid (Kurve a) und mit Silberchlorid (Kurve b).

### Deutung der Meßergebnisse

Wie bekannt, zersetzt sich das Silbernitrat bei 444 °C. Bei der angewandten Wärmebehandlungstemperatur kann mit folgenden Reaktionen gerechnet werden: zuerst entsteht  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_2$ , aber bei Temperaturen über 200 °C zersetzt sich das entstandene  $\text{Ag}_2\text{O}$  in seine Elemente. Das freie  $\text{NO}_2$  und der Sauerstoff entweichen infolge der Erhitzung aus den Schichten; so wird allein das Silber in die CdS-Schichten eingebaut. Das an der Oberfläche das CdS eventuell noch vorhandene Silberoxid kann mit Erhitzung in Wasserstoffstrom reduziert werden, wobei das Silber in die Schicht diffundiert.

Das beschriebene Verfahren ergibt homogen verteilte Dotierung. Eine größere Verteilung läßt sich auch durch Belichtung der Silbernitrat enthaltenden CdS-Lösung herstellen. Bekanntlich wird aus der belichteten Silbernitratlösung infolge einer photochemischen Reaktion kolloidales Silber ausgeschieden.

Die aus Silbersulfid enthaltenden CdS-Kolloidlösungen hergestellten Schichten wurden in Wasserstoffstrom ausgeglüht. Hiedurch entweicht der bei der Zersetzung des  $\text{Ag}_2\text{S}$  freiwerdende Schwefel mit dem Wasserstoff, wobei das Silber in der Schicht zurückbleibt.

Das Silberchlorid zerfällt auf Lichteinwirkung in Silber und Chlor, demnach können beide Elemente in die CdS-Photowiderstände eingebaut werden. Die eine solche doppelte Dotierung enthaltenden CdS-Photowiderstände zeigen ebenfalls hohe Lichtempfindlichkeit. Die mit Silber sensibilisierten CdS-Photowiderstände sind gut reproduzierbar und ihre Lichtempfindlichkeit bleibt auch nach längerer Belastung unverändert.

#### Literatur

- [1] Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 21 (1957).
- [2] Veith, W.: Z. angew. Phys. 7, 1 (1955).
- [3] Goercke, P.: Ann. Telecommunications 6, 325 (1951).

### СЕНСИБИЛИЗИРОВАНИЕ CdS-ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПЕКАНИЕМ ИЗ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА СЕРЕБРОМ

М. Зёллеи

Сенсибилизирование CdS-слоев, полученных пеканием, осуществлялось нитритом и сульфидом серебра. Способ приготовления фотосопротивления описан в работе [1], и сущность его состоит в том, что желаемая примесь встроится в слой-CdS из водорастворимых и термолабильных соединений. Несмотря на то, что сульфид серебра в воде очень плохо растворяется, выше указанные соединения оказались эффективными. С обеими веществами получается однородное распределение примеси. Приготовленные таким образом слои на несколько порядков фоточувствительнее чем слои без примеси. Максимум распределение спектральной фоточувствительности расположен там же, чем у активированных серебром CdS-монокристаллов.

# THERMAL DECOMPOSITION OF *n*-PENTANE. I RATE—PRESSURE RELATIONS AND SURVEY OF REACTION PRODUCTS

By

L. SZIROVICZA, F. KÓSZÓ and F. MÁRTA

Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received December 1, 1970)

The pyrolysis of *n*-pentane has been investigated at temperatures between 510 and 560 °C and at initial pressures of 50—300 torr. The reaction was followed by pressure-measurements and by gas chromatographic analysis. First-order rate constants were calculated for *n*-pentane consumption from analytical data. Initial rates were determined for the formation of products and that of *n*-pentane consumption. A stoichiometric equation for the decomposition of *n*-pentane is given.

## *Introduction*

In the investigations on the thermal decomposition of simple saturated hydrocarbons much less attention has been paid to the decomposition of pentanes than to that of the lower members of the homologue series. From the results obtained so far, the conclusion may be drawn that the mechanism of these reactions depends very much on the nature of the radicals and on that of the products formed. There is a great difference in the mechanism when, for instance, H atoms instead of alkyl radicals are the dominant chain carriers. In order to get a more detailed picture of these elementary steps, the re-investigation of the decomposition of pentanes seemed desirable.

The results of the first experiments [1, 2, 3] on the decomposition of *n*-pentane were based on pressure-change measurements and on mass spectrometric analysis.

## *Experimental*

The experiments were carried out in a conventional static system described earlier [4]. The cylindrical reaction vessel of 250 ml capacity was enclosed in an electrically heated furnace, the temperature of which was constant within  $\pm 0.3^\circ\text{C}$ . The reaction was followed by pressure-measurements and by gas chromatographic analysis on a Carlo Erba Fr. Mod. C gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector. Samples were taken from the reaction vessel by means of a gas sampling valve and analysed on three columns. One of them was 0.5 cm in diameter and 170 cm in length and packed with 40—80 mesh (A.S.T.M.) molecular

sieve 5A; this column was used for the analysis of hydrogen and methane. The other column was 260 cm long, filled with 100–200 mesh alumina, and was used for the analysis of hydrocarbons up to  $C_3$  fractions. Prior to entering the alumina column, the  $C_4$  and  $C_5$  hydrocarbons were retained on a 170 cm long supplementary column filled with 30 per cent (W/W) didecyl phthalate on 70–100 mesh firebrick and kept at 0°C. The third column was 500 cm long, packed with 20 per cent didecyl phthalate, on 70–100 mesh firebrick. Helium and argon were used as carrier gas.

To make the reproducibility satisfactory, the reaction vessel was seasoned by pyrolysing 200 torr of *n*-pentane at 520°C for 72 hours.

The *n*-pentane was distilled three times at low temperatures under vacuum; after this treatment no impurities were detectable gas chromatographically. For the identification of the products, hydrogen, methane, ethane, propane, ethylene, and propylene were taken from cylinders and purified as mentioned above. Butene-1 was prepared from butanol by catalytic dehydration.

### Results and Discussion

In order to investigate the effect of initial pressure and that of temperature, experiments were carried out at 510, 520, 530, 540, 550, and 560°C and at initial pressures of 50, 100, 150, 200, 250, and 300 torr. The  $\Delta P$ – $t$  curves are plotted in Fig. 1 and Fig. 2.

Initial rates determined from the  $\Delta P$ – $t$  curves are shown in Fig. 3. Overall orders and activation energies were determined on the basis of initial rates. The results are listed in Table I. and are plotted in Fig. 4 and Fig. 5.

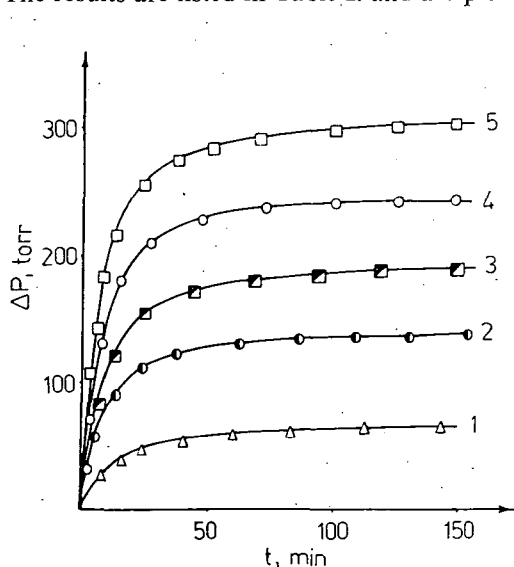


Fig. 1.  $\Delta P$ – $t$  curves at 560°C. Initial pressures: 50 torr (1); 100 torr (2); 150 torr (3); 200 torr (4); and 250 torr (5).

At 540°C the pressure increase was found to be 136 per cent of the initial pressure. On varying the initial pressure and temperature, no systematic change could be observed in this value.

The relation between the partial pressure of *n*-pentane determined gas chromatographically and the percentage conversion of the reaction calculated on the basis of pressure change  $\left( \text{conversion \%} = 100 \frac{\Delta P}{\Delta P_{\infty}} \right)$  has been plotted in Fig. 6.

The consumption of *n*-pentane determined gas chromatographically and calculated on the basis of pressure change is shown in Fig. 7.

Only 85 per cent of *n*-pentane decomposed in the pyrolytic reaction. This fact cannot be explained alone by dead volume.

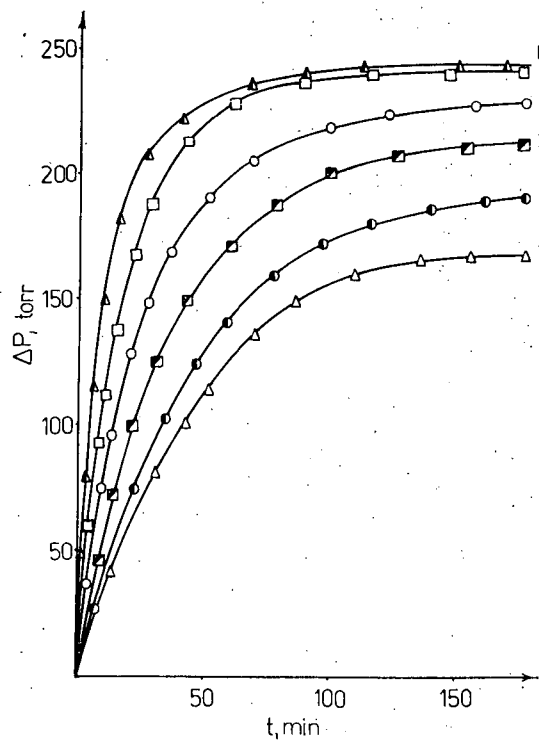


Fig. 2.  $\Delta P-t$  curves at 200 torr initial pressures at 510 °C (1); 520 °C (2); 530 °C (3); 540 °C (4); 550 °C (5); and 560 °C (6);

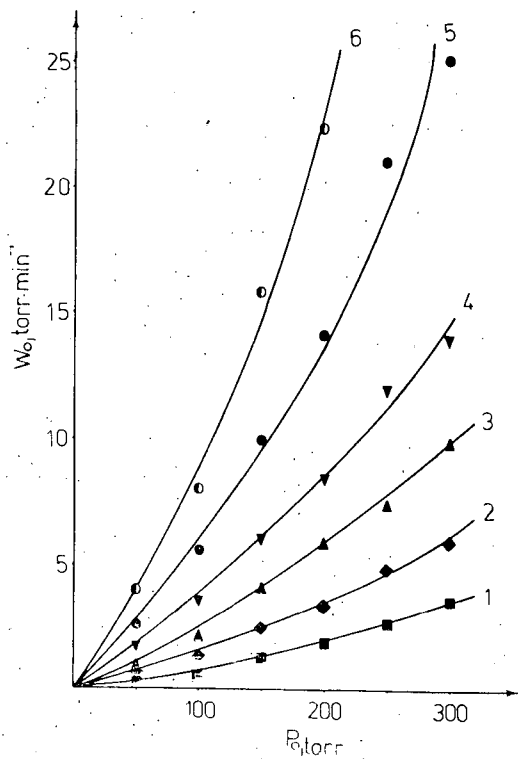


Fig. 3. Initial rates versus initial pressure at 510 °C (1); 520 °C (2); 530 °C (3); 540 °C (4); 550 °C (5); and 560 °C (6)

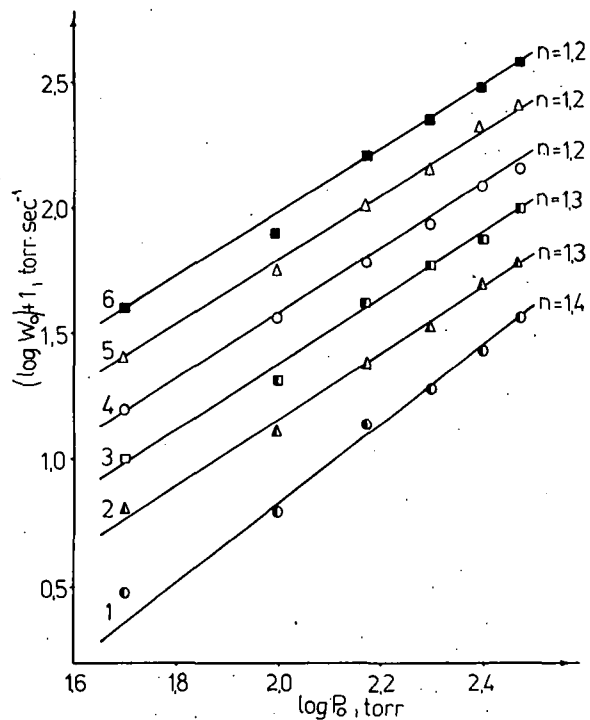


Fig. 4. Double logarithmic plot of initial rates against initial pressure at 510 °C (1); 520 °C (2); 530 °C (3); 540 °C (4); 550 °C (5); and 560 °C (6)

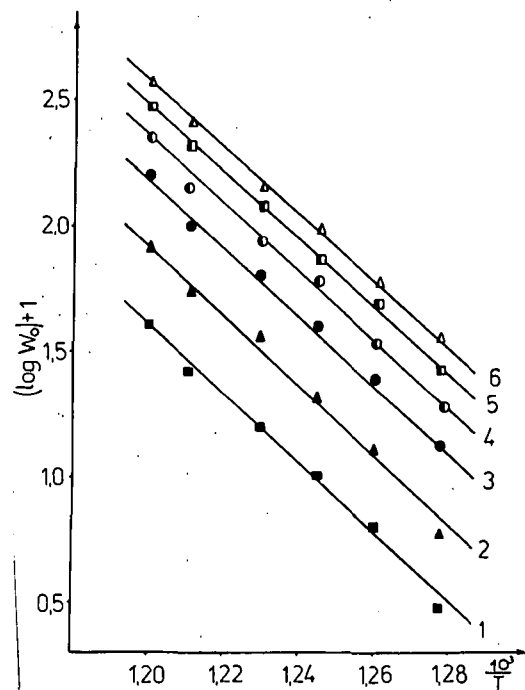


Fig. 5. Logarithm of initial rates versus reciprocal temperatures. Initial pressures: 50 torr (1); 100 torr (2); 150 torr (3); 200 torr (4); 250 torr (5); and 300 torr (6)



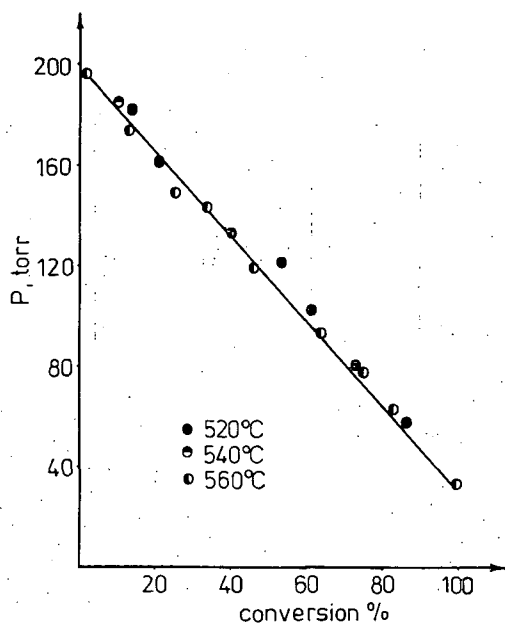


Fig. 6. Relation between partial pressure of *n*-pentane and percentage conversion.  
Initial *n*-pentane pressure was 200 torr.  
The reactions were carried out at 520, 540 and 560 °C

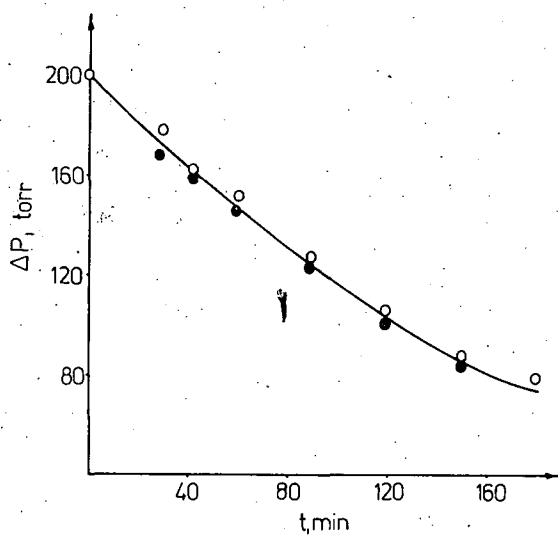


Fig. 7. Consumption of *n*-pentane determined gas chromatographically ( $\circ$ ),  
and calculated from pressure change ( $\bullet$ )

Table I

Overall activation energies at different initial pressures and overall reaction orders at different temperatures

$P_0$ torr	50	100	150	200	250	300
E kcal · mole <sup>-1</sup>	62.8	62.8	61.7	62.2 62.0*	61.7	61.7
T °C	510	520	530	540	550	560
reaction order	1.4	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2

\* calculated from analytical results.

The products of the decomposition of *n*-pentane determined by gas chromatographic analysis were hydrogen, methane, ethane, propane, ethylene, and butene-1. Hydrogen and propane formed only in small amounts. Propane formation revealed

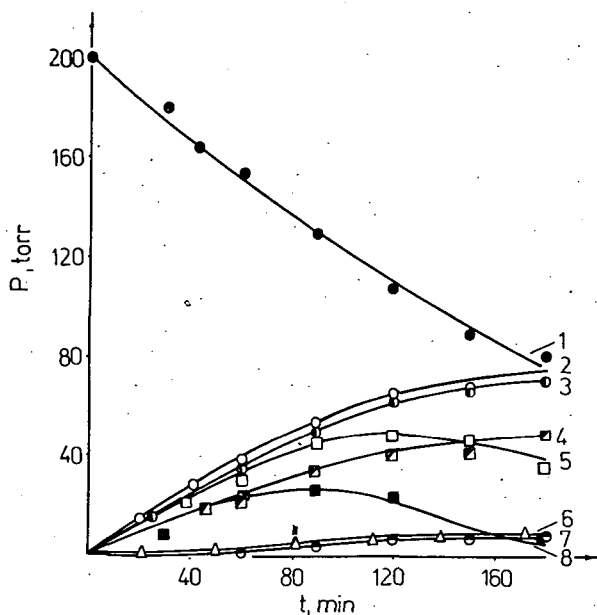


Fig. 8. Partial pressure of products versus time at 520 °C; *n*-pentane (1); methane (2); ethane (3); ethylene (4); propylene (5); hydrogen (6); propane (7); and butene-1 (8)

an induction period. Changes in the concentration of the products and in that of *n*-pentane with time have been determined and are shown in Fig. 8.

It can be seen from the figure that the concentrations of butene-1 and propylene pass through a maximum. The partial pressures of different products have been

Table II

Initial rates in torr. min<sup>-1</sup>.  $P_0 = 200$  torr

Temperature, °C	520	540	560
Compounds			
CH <sub>4</sub>	0.7	1.7	4.4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.6	1.5	3.5
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.05*	0.07*	0.1*
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1.0	2.4	6.4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.4	1.2	3.4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.6	1.6	4.3
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.4	1.6	5.1
H <sub>2</sub>	0.1*	0.2*	0.3

\* uncertain values.

Table III

First order rate constants for the thermal decomposition reaction of *n*-pentane at 520 °C and 200 torr initial pressure

t min	partial pressure of <i>n</i> -pentane	k · 10 <sup>5</sup> min <sup>-1</sup>
1	199	6.9
2	198	5.7
3	197	5.4
4	196	5.2
5	194	6.4
6	193	6.5
10	190	5.0
20	181	5.0
30	173	4.9
40	165	4.9
50	157	4.9
80	135	4.9

determined at different stages of the reaction and were plotted against conversion calculated on the basis of pressure changes (Fig. 9).

The initial rates of product formation and pentane consumption have been determined graphically from the curves obtained by plotting the partial pressure against time at 200 torr initial pressure and at different temperatures (Table II).

The reaction order for the consumption of *n*-pentane has been determined from the curve obtained by plotting the concentration against time at 520 °C and 200 torr initial pressure (Fig. 10). The reaction order for *n*-pentane consumption was found to be 1.1. First order rate constants were calculated from the analytical data. The rate constants given in Table III show a slight decreasing tendency with time.

The reaction order for the formation of ethane and ethylene was found to be 1.0, while in the case of other products it varied during the course of the reaction.

Overall stoichiometric coefficients were calculated from the ratios of the

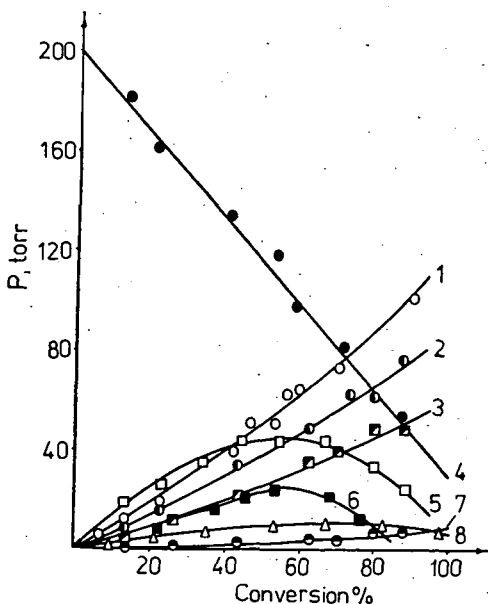


Fig. 9. Yields of the products and the reactant versus percentage conversion; methane (1); ethane (2); ethylene (3); pentane (4); propylene (5); butene-1 (6); propane (7); and hydrogen (8)

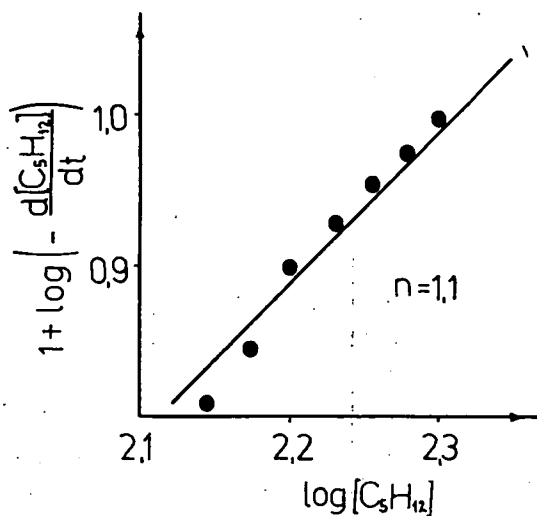


Fig. 10. Double logarithmic plot of *n*-pentane consumption rate against *n*-pentane concentration.  $P_0 = 200$  torr,  $T = 520^\circ\text{C}$

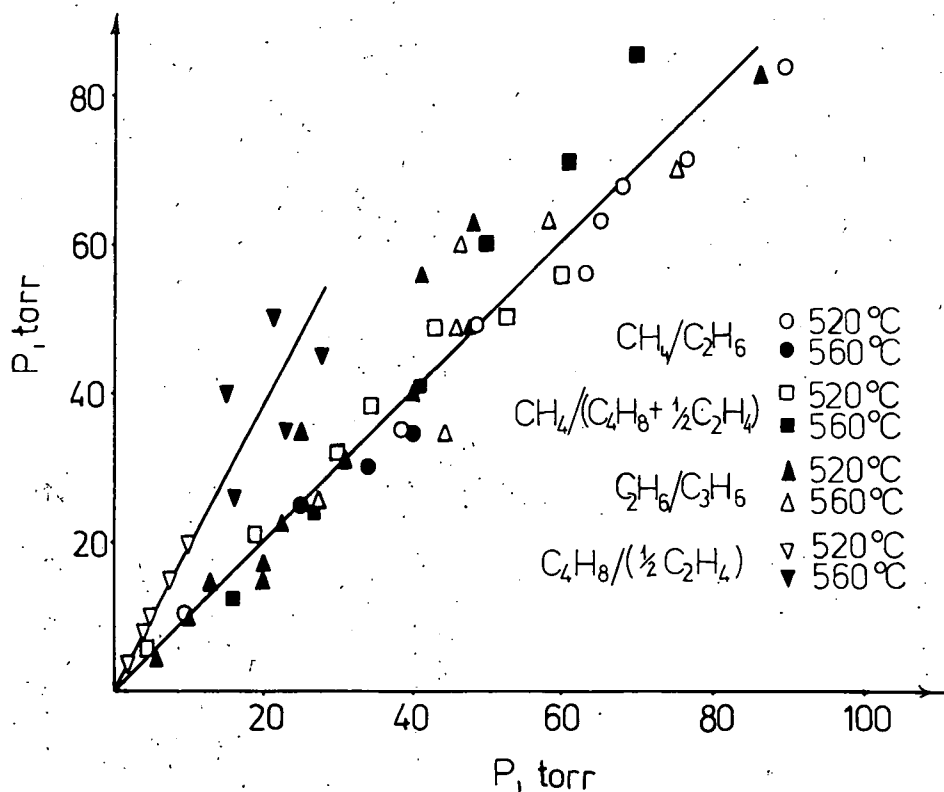


Fig. 11. The ratio of  $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4/(\text{C}_4\text{H}_8 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4)$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_6$  and  $\text{C}_4\text{H}_8/(\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_4)$

products at 520°C and 560°C and at 200 torr initial pressure (Fig. 11). As can be seen from the figure, the values of the ratios  $C_2H_6/C_3H_6$ ,  $CH_4/C_2H_6$ , and  $CH_4/(C_4H_8 + \frac{1}{2}C_2H_4)$  are near unity and that of  $C_4H_8/(\frac{1}{2}C_2H_4)$  is equal to two. From the facts that the ratios  $CH_4/(C_4H_8 + \frac{1}{2}C_2H_4)$  and  $C_2H_6/C_3H_6$  are equal to unity, the following reaction paths can be suggested for the thermal decomposition of *n*-pentane:

- a)  $C_5H_{12} = CH_4 + C_4H_8$
- b)  $C_5H_{12} = C_2H_6 + C_3H_6$
- c)  $C_5H_{12} = CH_4 + 2 C_2H_4$

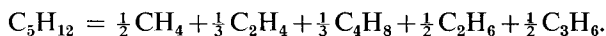
The relative importance of reactions a), b) and c) is 2:3:1, respectively. These values are based on the experimental observations that

$$C_4H_8/(\frac{1}{2}C_2H_4) \sim 2$$

and

$$CH_4/C_2H_6 \sim 1.$$

The stoichiometric equation for the decomposition of *n*-pentane can be given as follows:



The heat of reaction has been calculated on the basis of this stoichiometric equation, and was found to be 22.5 kcal/mole. The stoichiometric coefficients are only rough estimates and are valid only in the early stages of the decomposition.

There is a considerable deficit in the mass balance above 50% decomposition. This is shown in Fig. 12, where the mass balances for H and C are plotted against conversion. The  $\Delta$  values, plotted on the ordinate, were obtained as follows:

$$\Delta_C = P_{CH_4} + 2 P_{C_2H_6} + 2 P_{C_2H_4} + 3 P_{C_3H_6} + 4 P_{C_4H_8} - 5 P_{C_5H_{12} \text{ decomposed}}$$

$$\Delta_H = 4 P_{CH_4} + 6 P_{C_2H_6} + 4 P_{C_2H_4} + 6 P_{C_3H_6} + 8 P_{C_4H_8} - 12 P_{C_5H_{12} \text{ decomposed}}.$$

It can be concluded from the results shown in Fig. 12, that the stoichiometry valid at low conversions does no longer describe the decomposition of *n*-pentane above about 50%. Some products of high C-atom number, not detected, must have been formed at high conversions. The H/C ratio in these products is roughly 2 (Fig. 12). The formation of higher hydrocarbons is not unexpected in the later stage of the

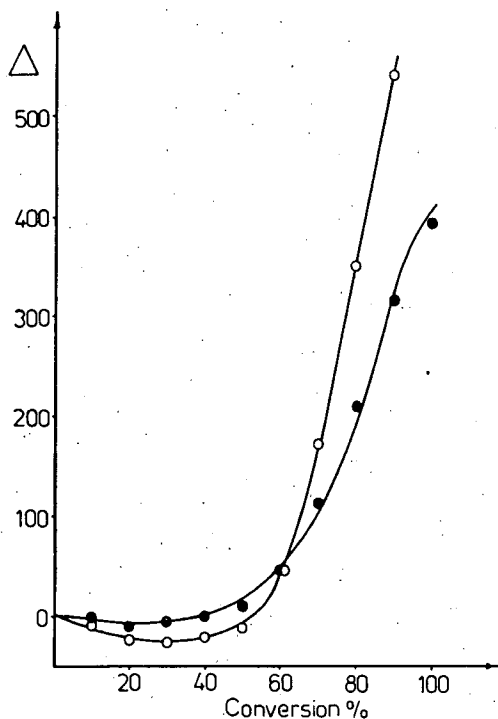


Fig. 12. Deficit of mass-balance versus percentage conversion for hydrogen (○) and carbon (●)

decomposition where the concentration of unsaturated products is high, since the free radicals are expected to add to the olefins yielding higher hydrocarbons.

Since the consumption of two products, propylene and butene-1, has been observed in the reaction, it seems desirable to carry out further investigations on the reaction in the presence of added unsaturated products of the reaction.

#### References

- [1] Partington, R. G.: Diss. Faraday Soc. №2, 114 (1947).
- [2] Stubbs, F. J., C. N. Hinshelwood: Proc. Royal Soc. A201, 18 (1950).
- [3] Danby, C. N., B. C. Spall, F. J. Stubbs, C. N. Hinshelwood: Proc. Royal Soc. A223, 421 (1954).
- [4] Márta, F.: Acta Chim. Hung. 31, 415 (1962).

#### ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ n-ПЕНТАНА I.

Л. Сировица, Ф. Косо, Ф. Марта

Изучался пиролиз n-пентана при температурах от 510 до 560 °C и при начальных давлениях от 50 до 300 мм. рт. ст. За продолжением реакции следим измерением давления и газохроматографическим анализом. На основе аналитических данные вычислены константы скорости первого порядка для расщепления n-пентана. Определены начальные скорости образования продуктов и расщепления n-пентана. Дано стехиометрическое уравнение реакции разложения n-пентана.

## OPTICAL INTERACTION BETWEEN THALLIUM IONS OF DIFFERENT OXIDATION STATES

By

L. J. CSÁNYI, P. HUHN, E. KÁDÁR and ZS. BŐTI

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Átila József University, Szeged

(Received December 1, 1970)

In 0.5—3.0 M perchloric acid solutions containing both thallic and thalious ions a positive non-additive absorbance has been found in the charge-transfer region (255—200 nm). The optical interaction can be observed immediately and remains constant for several days. Its extent increases with increasing the concentrations of thallium species and decreases if acidity and ionic strength is increased. In the presence of sufficient quantities of sulfate and chloride ions the optical interaction practically drops to zero. It is thought that the mixed valency complexes are formed by reactions of partially hydrolyzed thallic species as soft bases with the soft acid thalious ions.

Although the mixed valence complexes of several elements have been known since long, this interesting field of inorganic chemistry is far from being cleared up and only recently more attention is paid to this line from a quantitative point of view. This situation holds, also, for the chemistry of thallium. In 1949 MCCONNELL and DAVIDSON [1] looked for a non-additive absorbance in solutions containing thallium ions of different oxidation states in the hope of finding explanations for the slowness of the thallium(III)-thallium(I) electron exchange reaction and for its catalysis by halide ions. According to their investigations in the charge-transfer region (300—250 nm), there is no appreciable non-additive absorbance in mixed solution, neither in 1.6 and 3.2 F perchloric acid medium, nor in the presence of chloride ions.

Quite recently we have found [2] that the rate of reaction between thallium(III) ions and hydrogen peroxide in perchloric acid medium is considerably inhibited by addition of thallium(I) ions. This finding is rather surprising because up to now not a single reaction of thallium(III) had been known which was inhibited by thallium(I). To explain this disparate behaviour, we assumed the formation of mixed valence complexes and tried to find evidences for them. Results obtained by potentiometry, polarography and spectrophotometry are reported here.

### *Experimental*

**Materials:** c.p. thallium(I) sulphate was converted by saturated barium perchlorate solution into thallium(I) perchlorate and one part of this stock solution was oxidized to thallium(III) anodically. Commercial perchloric acid was vacuum-

distilled twice. Both perchloric acid and sodium perchlorate used to adjust the acidity and the ionic strength were chloride-free up to the sensitivity limit of the silver chloride test.

Potential measurements were made by ORION Model 801 digital pH meter using saturated calomel reference electrode carefully separated by an electrolytic bridge filled with sodium perchlorate to avoid the contamination of thallium solutions by chloride ions. Polarographic investigations were made by Radiometer Model P04 Polariter using sodium perchlorate supporting electrolyte and saturated calomel electrode as reference. Optical measurements were carried out by Unicam SP 500 and SP 800 spectrophotometers fitted with thermostatted cell compartments ( $25 \pm 0.07^\circ\text{C}$ ). To avoid the slight differences in the path lengths and the transmittances of different optical cells, the absorbances of the single thallium species and those of the mixed solutions were measured in the same cell, using corresponding perchloric acid and perchlorate solutions as reference. Spectra were taken in the range of 260–200 nm, however, only data obtained at 255, 250, and 245 nm, have been used for calculations; at these wavelengths the absorptivity of thallium(I) is small and the error caused by the stray light is negligible.

### Experimental Results

According to our data, the Nernst–Peters equation for redox couples holds firmly in solutions containing both thallic and thallous ions, i.e. potentiometrically there is not the slightest hint of interaction of thallium species. The same results were obtained by polarography, too: the half-wave potentials of thallic and thallous ions remained unchanged when one of the components was present in at least 15-fold excess.

However, just the opposite results were found spectrophotometrically. When

the concentration of thallium(I) was varied at constant thallic concentration, a positive non-additive absorbance was observed. Some typical results are shown in Fig. 1, where the positive deviation,  $\Delta E$ , is the difference between the absorbance of solutions containing both thallium species and that calculated assuming additivity in the absorbances of these entities separately. The value of  $\Delta E$  increases towards the shorter wavelengths. This can be seen in Fig. 2, which illustrates the spectra of thallium species and those of the mixed solutions, and the dependence of  $\Delta E$  on the wavelength. The latter shows a maximum at about 220 nm in 0.5 M perchloric acid solution. However, this finding should be treated with precaution because

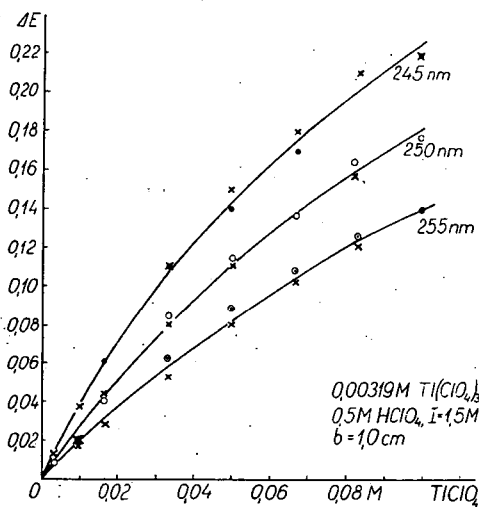


Fig. 1



of the stray light error. The non-additive absorbance can be observed immediately and remains constant even for several days. — Similarly, a curve of saturation value is obtained when the concentration of thallium(III) ions is increased at a constant

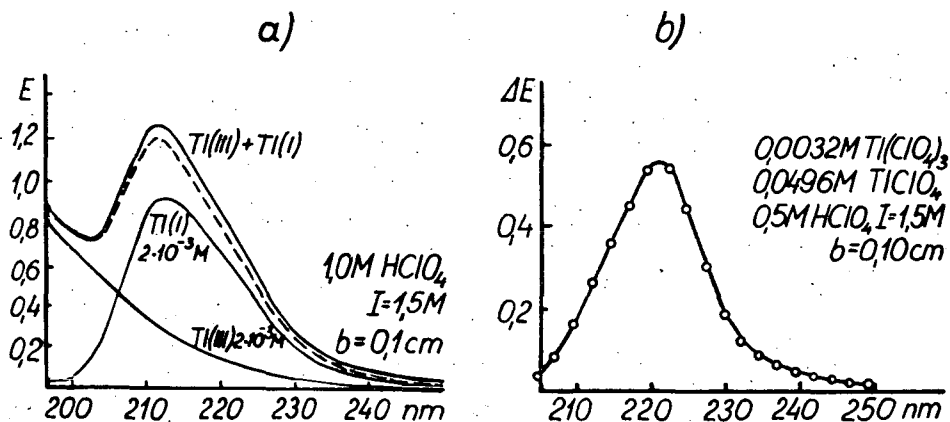


Fig. 2

quantity of thallos ions. — The extent of the optical interaction depends on the acidity of the solution. The value of  $\Delta E$  decreases considerably with increasing the acid concentration from 0.5 to 3.0 M, and over 3 M no interaction can be observed at all. With increasing the ionic strength, a decrease in  $\Delta E$  was found in the range of 1—4 M perchlorate concentration, further increase in the ionic strength did not cause any observable change. The non-additive absorbance increases with increasing absolute concentration of thallium(III) ions. This is shown in Fig. 3.

Although the absorbance of the thallium (III) species considerably increases with the rising temperature,  $\Delta E$  shows no observable change in the range of 20—40 °C.

On adding sulphate ions to the mixed solution, the value of  $\Delta E$  decreases and practically drops to zero if sulphate is used in about tenfold excess with respect to the thallium(III) concentration. A still stronger suppressing effect is exerted by chloride ions which are able to quench the interaction in as small as equimolar quantity.

### Discussion

The optical interaction between thallium(III) and thallium(I) ions in perchloric acid medium can be interpreted on the basis of the acid-dependence observed. Thallic ion, like other polyvalent metal ions is an acid of consi-

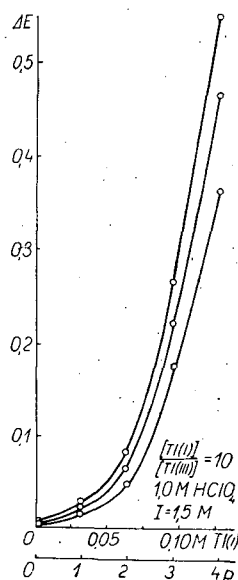
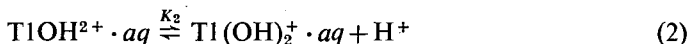
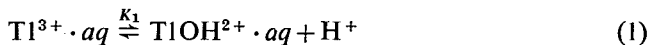


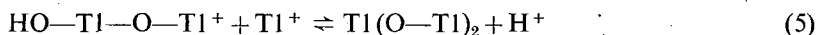
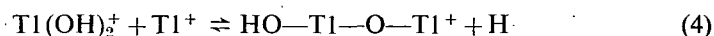
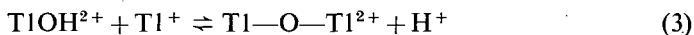
Fig. 3

derable strength and hydrolyses easily even in the presence of dilute perchloric acid, resulting in the corresponding weak bases, the mono and dihydroxo species:



According to BIEDERMANN [3], and ROGERS and WAIND [4], olation does not occur. It can be calculated that the quantities of mono- and dihydroxo species amount to 4.6 and 0.1%, resp., in 1.5 M perchloric acid solution.

We assume that the weak bases formed by equilibria (1) and (2) undergo reactions with the soft acid thallium(I) ions:

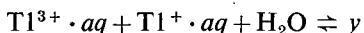


This assumption seems to be supported by another independent observation, namely that the precipitation-pH of thallium(III)-hydroxide is shifted to higher and higher values when the solution contains thallous ions, too, in increasing quantity.

The experience that the interaction cannot be detected by potentiometry and polarography can be explained as follows: i) both methods are of restricted sensitivity because of the logarithmic relationship between the oxidation-reduction (or half wave) potential and the activities of species involved in the couple; ii) equilibrium (3) presumably prevailing in the interaction reduces the activities of oxidized and reduced species of thallium equally, therefore the potential must remain constant in spite of the formation of the mixed valence complex.

There is some parallelism between the thallic-thallous electron exchange reaction and our optical observations, which may help to elucidate the nature of the mixed valence complexes. The rate of exchange increases when the acidity is decreased and a dramatic increase in the zero-time exchange rate is caused when the solution is neutralized until the precipitation of thallium(III). These observations were explained by previous authors [5] by the fact that the  $\text{TlOH}^{2+}$  ion is about eight times more reactive than the  $\text{Tl}^{3+} \cdot aq$  species, which statement involves a transition state complex as described in equilibrium (3).

On the other hand, it was pointed out by WAIND [6] that the uptake of water is necessary for the formation of the transition state:



consequently any change in the activity of water results in alteration of the exchange rate.

The large increase in the zero-time exchange rate at pHs where  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  starts to precipitate was explained by VOGT and BORN [7] by a rapid homogeneous exchange between thallium (I) and  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  species. However, it is necessary to take into consideration the finding of JONASSON and STRANKS [8], too, that the thallic-thallous exchange reaction can be efficiently catalyzed by finely divided insoluble thallium(III) oxide.

It is also worth mentioning that the rate of exchange reaction decreases with

increasing the ionic strength, just as was found in the case of the non-additive absorbance. This behaviour can be explained partly by the decrease of  $K_1$  with increasing ionic strength, partly by an ion-pair formation between thallic and perchlorate ions.

Both sulphate and chloride ions, if used in sufficient quantity, can cancel the optical interaction. This is easy to be understood because both ions are able to suppress the hydrolysis of thallium(III) and interfere with equilibria (3)–(5).

Considering that the dihydroxo species is present only in small quantity, equilibria (4) and (5) were omitted in the first trial and so we have obtained for  $\Delta E$ :

$$\Delta E = \frac{\varepsilon_Q - \varepsilon_A - \varepsilon_B}{2} (A + B + k - \sqrt{(A + B + k)^2 - 4AB}) \quad (6)$$

where  $\varepsilon_Q$  is the molar absorptivity of the mixed valence complex,  $\varepsilon_A$  is the apparent absorptivity of thallium(III) species and  $\varepsilon_B$  is that of thallium(I).  $A$  and  $B$  are the analytical concentrations of thallium(III) and thallium(I) and  $k$  is defined as

$$k = \frac{[H^+]\{K_1 + [H^+]\}}{K_3 K_1} \quad (7)$$

The unknown values of  $k$  and  $\varepsilon_Q$  were computed by a fitting program using a Minsk 22 computer. The obtained values are compiled in Table I.

Table I

N°	HClO <sub>4</sub> (M)	I (M)	(nm)	k	K <sub>3</sub>	Q(M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
24	0,5	1,5	255	0,06015	57	134
27	0,5	1,5	255	0,06884	50	138
25	0,5	1,5	250	0,055	62	180
29	0,5	1,5	245	0,224	15	201
18	1,0	1,5	255	0,2536	50	117
39	1,0	1,5	255	0,2677	47	110
40	1,0	1,5	250	0,2775	46	164
37	1,0	1,5	250	0,2297	55	151
41	1,0	1,5	245	0,2196	58	187
38	1,0	1,5	245	0,2195	58	186
30	1,5	1,5	255	0,2629	105	104
71	1,5	1,5	250	0,2400	115	119

According to the figures of Table I, the  $K_3$  values are fairly constant when the perchloric acid concentration is 0.5 and 1.0 M, but there is a large deviation at higher acidity. The molar absorptivities obtained show the same trend as the wavelength-dependence of the non-additive absorbance, but the change of the  $\varepsilon_Q$  values with the acidity points again to the roughness of approximation. These facts indicate that, in spite of the minute quantity of the dihydroxo species, the contribution of this entity to the overall absorbance cannot be neglected. The implication of equilibria (4) and (5) into the computation may help to overcome the mentioned discrepancies. Now we are working on this more involved four-dimension fitting.

programme. However, it may happen that this more rigorous approximation will not furnish much better data, the  $\Delta E$  values being burdened with a large experimental error of about  $\pm 5$ –8%.

Our results contradict to the findings of McCONNELL and DAVIDSON [1]. But this contradiction is only apparent. Namely, the absorbances of the mixed solutions were measured by the mentioned authors up to 255 nm in 3.2 M and only up to 265 nm in the presence of 1.6 M perchloric acid. This circumstance taken into account, their experiences perfectly agree with our results, i.e. at 3 M or higher acidity we did not find any interaction either, however, in 1.6 M perchloric acid, where the interaction does exist, its extent at 265 nm hardly exceeds the error of conventional spectrophotometric measurements. Consequently, if these measurements had been extended towards the shorter wavelengths only by as few as 10 nm, the interaction would certainly have been observed, too.

The question why no general thallium(I) inhibition is observed in reactions involving thallium(III), if mixed valence complexes are formed in fact, can be answered by the low stability of the interaction compounds. Thallium(I) is expected to inhibit reactions with partners which form, if at all, only loose adducts with the thallium(III). This was found in the  $H_2O_2$ —Tl(III) system. Of course, when the substrate forms a fairly stable complex with thallium(III), e.g. in the case of formic acid (where  $pK = 5$ ), thallium(I) inhibition cannot be observed. At present there are no sufficient data to explain the lack of thallous inhibition in reactions of thallium(III) with uranium(IV) and mercury(I).

Experiments using thermal methods to collect further evidences for the existence of mixed valence complexes of thallium are in progress.

#### References

- [1] McConnell, H., N. Davidson: J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3845 (1949).
- [2] Csányi, L. J., Zs. Bötti: Unpublished results.
- [3] Biedermann, G.: Arkiv för Kemi **5**, 441 (1952).
- [4] Rogers, T. E., G. M. Waind: Trans. Faraday Soc. **57**, 1360 (1961).
- [5] Prestwood, R., J., A. C. Wahl: J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3137 (1949).  
Harbottle, G. R. W. Dodson: J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2442 (1951).  
Born, H. J., H. Vogt: Z. Elektrochem. **64**, 1052 (1960).
- [6] Waind, G. M.: Disc. Faraday Soc. **29**, 136 (1960).
- [7] Vogt, G., H. J. Born: Ber. Bunsenges. phys. Chem. **69**, 741 (1965).
- [8] Jonasson, I. R., D. R. Stranks: Electrochim. Acta **13**, 1147 (1968).

#### ОПТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ РАЗНЫМИ ОКИСЛЯМИ ТАЛЛИЯ

Л. Й. Чани, П. Хун, Э. Кадар, Ж. Бети

В 0,5—3,0 М растворах хлорной кислоты, содержащих ионы таллия(III) и таллия(I), положительная неаддитивная оптическая плотность была найдена в области зарядного переноса (255—200 nm). Оптическое взаимодействие наблюдается сразу и остается постоянным в течении несколько дней. Мера его увеличивается с увеличением концентрации таллиевых веществ, и понижается с уменьшением кислотности и ионной силы. В присутствии достаточного количества сульфатного и хлоридного ионов, оптическое взаимодействие практически падает на нуль. Предположено, что смешанные комплексы образуются в результате реакций между частично гидролизированными ионами таллия(III), действующими как «мягкая» щелочь и таллием(I), выступающим как «мягкая» кислота.

# INVESTIGATION OF THE EXCHANGE REACTIONS OF *c*-ALKYL IODIDES OF DIFFERENT RING SIZE WITH <sup>131</sup>I LABELLED POTASSIUM IODIDE

By

F. SIROKMÁN and É. HAJDU

Institute of Radiochemistry, Attila József University, Szeged

(Received December 1, 1970)

Exchange reactions of *c*-pentyl iodide, *c*-hexyl iodide, 2-methyl-*c*-hexyl iodide, *c*-heptyl iodide, *c*-octyl iodide with <sup>131</sup>I labelled potassium iodide in dimethylsulfoxide and dimethylformamide solvents were investigated at various temperatures. It has been found that the rate of exchange is lower in the more polar solvent, the calculated energy of activation being, however, constant for a given compound in both solvents. The thermodynamic constants, entropy of activation, and free enthalpy of activation of the reaction have been determined. A correlation between the rates of exchange reactions and the ring size was found.

The investigation of the isotope-exchange reactions and the co-ordination of exchange data with the molecular structure have been performed in case of several compounds. The factors determining the exchange reaction were investigated in different compounds. The exchange reactions of some homologous series were studied, *e.g.* with labelled iodide ions [1]. In some cases the dependence of exchange reaction on temperature was investigated in various solvents [2]. The exchange reactions with iodine molecules have been studied by using labelled iodine [3]. The examination of the iodide ion exchange of *c*-alkyl halides and *o*-substituted *c*-alkyl halides gives information on the exchange of *equatorial* and *axial* halogen atoms. In this field, STEVENS and co-workers [4], investigating the exchange of covalent iodine in 6,4-di-desoxy-2,3-dibenzyl-4,1- $\alpha$ -methyl-galactopyranose, in which the conformation conditions of the pyranose ring correspond to those of the *c*-hexane skeleton, have ascertained that the compound which proved to contain *axial* iodine gives 6,4-di-desoxy-2,3-dibenzyl-4,1- $\alpha$ -metoxi-glucopyranose with Walden inversion, its reaction rate being 2.8 times higher than that of the inverse reaction in which the iodine is *equatorial*. Investigating the exchange reaction of the optically active 2-iodine-octane with Walden inversion, it was established that the reaction is bimolecular and the reaction rate depends on KI concentration [5]. The reaction mechanism has been discussed in detail by INGOLD [6].

Although there have been studies of iodide ion exchange reactions in the literature, the study of the iodide ion exchange reaction of *c*-alkyl halides of different ring size and of *o*-substituted *c*-alkyl halides requires more attention. It has been decided to examine the influence of the ring size on the exchange reaction in solvents

of different polarity and its dependence on temperature. The effect exerted on the exchange reaction by the *o*-substituents influencing the stability of different conformational isomers, which can be demonstrated on the basis of exchange, may be the topic of further experiments. The relations between the effect of the solvent polarity on the reaction rate and molecular structure and solvation may be studied with the aid of the determination of activation energy.

### Experimental

Having prepared the compounds to be investigated: *c*-pentyl iodide, *c*-hexyl iodide, 2-methyl-*c*-hexyl iodide, *c*-heptyl iodide, *c*-octyl iodide [7], their purity has been tested by their physical constants. The exchange reactions were carried out between 55 and 85 °C, in sealed tubes placed in an ultrathermostat. The concentration of *c*-alkyl iodides was 0.01 M and the KI<sup>131</sup> labelled potassium iodide was used in 2.5-fold excess. The exchange reactions were investigated in dimethylsulfoxide ( $\epsilon=46$ ) and dimethylformamide ( $\epsilon=39$ ). 5 ml from each reagent dissolved in those solvents were placed in bomb tubes. After definite periods of time, samples were taken and the reactions were stopped by a salt and ice mixture. The organic iodide was separated from the potassium iodide by means of benzene extraction and the benzene phase was washed by  $3 \times 10$  ml distilled water. Both phases were completed to identical volumes, 5 ml of each solution were placed into test tubes and the activity was measured by a NK—108 scaler with a hollow  $\gamma$ -crystal. The

increasing activity values of the *c*-alkyl iodides in the benzene phase were used for the calculations.

Table I

	Temp. °C	k l·mole <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup>	
		dimethyl- formamide	dimethyl- sulfoxide
<i>c</i> -pentyl iodide	55	$0.77 \cdot 10^{-2}$	$0.34 \cdot 10^{-2}$
	65	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$0.68 \cdot 10^{-2}$
	75	$3.13 \cdot 10^{-2}$	$1.33 \cdot 10^{-2}$
<i>c</i> -hexyl iodide	55	$1.55 \cdot 10^{-4}$	$0.78 \cdot 10^{-4}$
	65	$3.77 \cdot 10^{-4}$	$2.05 \cdot 10^{-4}$
	75	$8.55 \cdot 10^{-4}$	$4.38 \cdot 10^{-4}$
<i>c</i> -heptyl iodide	55	$0.61 \cdot 10^{-2}$	$0.48 \cdot 10^{-2}$
	65	$1.27 \cdot 10^{-2}$	$1.00 \cdot 10^{-2}$
	75	$2.50 \cdot 10^{-2}$	$1.95 \cdot 10^{-2}$
<i>c</i> -octyl iodide	55	$2.46 \cdot 10^{-3}$	$1.44 \cdot 10^{-3}$
	65	$5.52 \cdot 10^{-3}$	$3.26 \cdot 10^{-3}$
	75	$10.50 \cdot 10^{-3}$	$6.32 \cdot 10^{-3}$
2-methyl- <i>c</i> -hexyl iodide	55	$3.99 \cdot 10^{-4}$	$1.91 \cdot 10^{-4}$
	65	$10.00 \cdot 10^{-4}$	$5.41 \cdot 10^{-4}$
	75	$26.96 \cdot 10^{-4}$	$13.98 \cdot 10^{-4}$
	85	$69.06 \cdot 10^{-4}$	$30.95 \cdot 10^{-4}$

### Experimental results and discussion

The specific activity values calculated from the measured data were related to a starting reaction mixture of defined activity. The isotopic effect in the exchange may be neglected, the inactive and active iodide ions are exchanged with the same probability [5], therefore, the reaction can be followed by measuring the changes in activity.

Two different types of curves have been obtained: one of them exhibits the character of a saturation curve,

the other goes through a maximum. Curves of saturation character have been obtained with *n*-hexyl iodide (Fig. 1), 2-methyl *n*-hexyl iodide in both solvents and with *n*-octyl iodide in dimethylformamide; curves with a maximum with *n*-pentyl iodide and *n*-heptyl iodide (Fig. 2) in both solvents and with *n*-octyl iodide in dimethylsulfoxide.

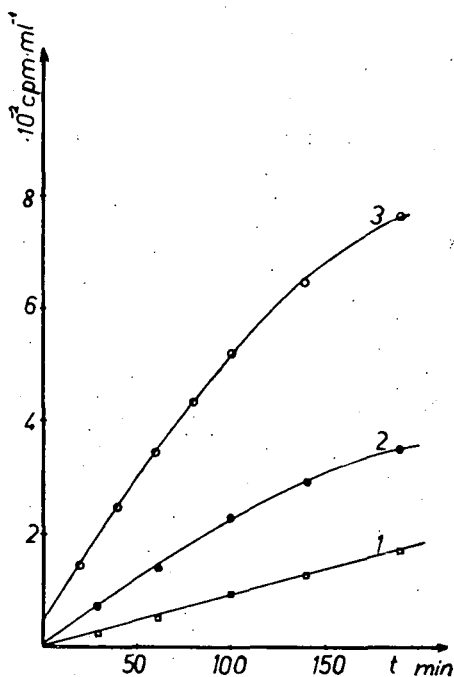


Fig. 1. Kinetic curves of *n*-hexyl iodide in dimethylformamide:  
1: 55°C; 2: 65°C; 3: 75°C

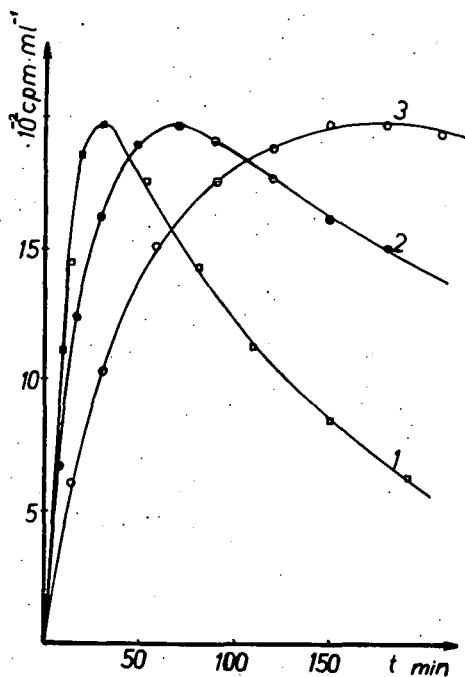


Fig. 2. Kinetic curves of *n*-heptyl iodide in dimethylformamide:  
1: 55°C; 2: 65°C; 3: 75°C.

The presence of a maximum shows that the exchange reaction is accompanied by elimination. By increasing the temperature, the maxima appear after shorter reaction times, but the degree of exchange corresponding to the maxima is unchanged.

The values of the initial rate were determined from the kinetic curves. According to previous investigations [6] these exchange reactions are second order processes.

$$w = k[RI][KI]. \quad (1)$$

On the basis of this theory, the values of the rate constants were calculated (Table I) from the initial rates determined from the kinetic curves. Activation energy values were determined from the temperature dependence of the rate constants according to the Arrhenius equation (Figs. 3 and 4). The activation energies for the same compound in different solvents proved to be identical (Table II).

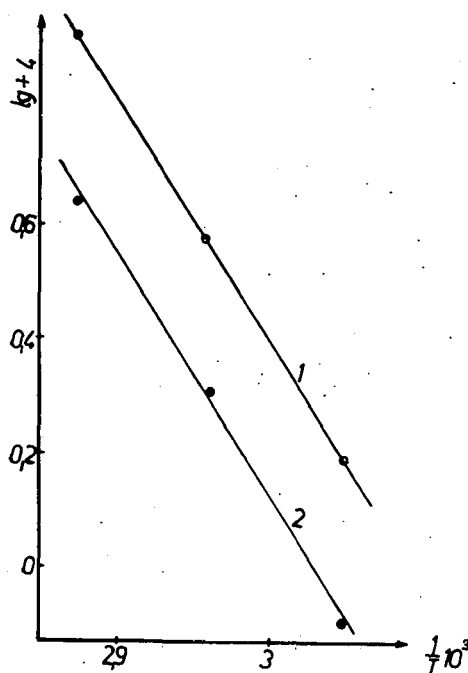


Fig. 3. Temperature dependence of  $k$  for c-hexyl iodide: 1: in dimethylformamide; 2: in dimethylsulfoxide.

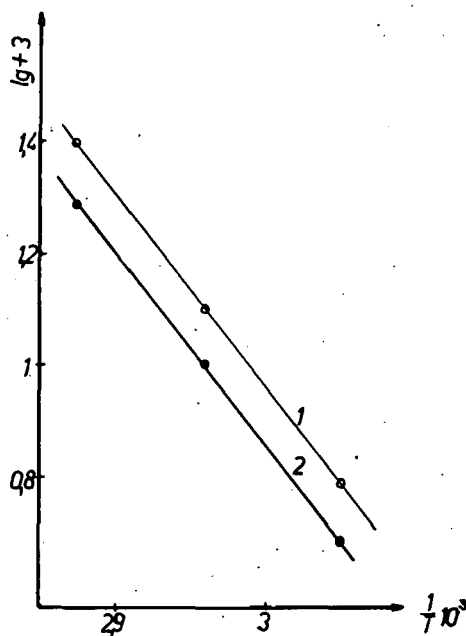


Fig. 4. Temperature dependence of  $k$  for c-heptyl iodide: 1: in dimethylformamide; 2: in dimethylsulfoxide.

Since the activation energy of the exchange reaction for a compound is not affected by changing the solvent, the reason of the changes in the reaction rate is to be attributed to the change in the value of the pre-exponential factors. The values of the pre-exponential factors are given in Table III.

● Apart from the possible change in the transmission coefficient  $\eta = 1$ , the change of the pre-exponential factors may be caused by the change in the entropy of activa-

Table II

	$E$ $\text{kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$
c-pentyl iodide	15.86
c-hexyl iodide	19.66
c-heptyl iodide	16.00
c-octyl iodide	17.16
2-methyl-c-hexyl iodide	20.80

Table III

	$A$ $\text{l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
	dimethyl- formamide	dimethyl- sulfoxide
c-pentyl iodide	$2.93 \cdot 10^8$	$1.26 \cdot 10^8$
c-hexyl iodide	$1.95 \cdot 10^9$	$1.06 \cdot 10^9$
c-heptyl iodide	$2.83 \cdot 10^8$	$2.24 \cdot 10^8$
c-octyl iodide	$6.68 \cdot 10^8$	$3.98 \cdot 10^8$
2-methyl-c-hexyl iodide	$3.09 \cdot 10^{10}$	$1.51 \cdot 10^{10}$



tion. The entropy values of activation,

$$A = \eta \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \quad (2)$$

given in Table IV, were obtained on this basis.

The free enthalpy of activation of the exchange reaction (Table IV) was calculated from the known thermodynamic relation

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger. \quad (3)$$

Table IV

	Temp. °C	$\Delta S^\ddagger$ cal·mole <sup>-1</sup> ·deg <sup>-1</sup>		$\Delta G^\ddagger$ kcal·deg <sup>-1</sup>	
		dimethyl- formamide	dimethyl- sulfoxide	dimethyl- formamide	dimethyl- sulfoxide
<i>c</i> -pentyl iodide	55	—19.98	—21.65	22.41	22.96
	65	—20.037	—21.715	22.63	23.20
	75	—20.095	—21.770	22.85	23.46
<i>c</i> -hexyl iodide	55	—16.21	—17.42	24.98	25.37
	65	—16.27	—17.48	25.16	25.57
	75	—16.33	—17.54	25.34	25.76
<i>c</i> -heptyl iodide	55	—20.05	—20.51	22.58	22.73
	65	—20.105	—20.57	22.79	22.95
	75	—20.16	—20.63	23.02	23.18
<i>c</i> -octyl iodide	55	—18.34	—19.37	23.18	23.51
	65	—18.40	—19.43	23.38	23.73
	75	—18.46	—19.49	23.58	23.94
2-methyl- <i>c</i> -hexyl iodide	55	—10.73	—12.14	24.34	24.80
	65	—10.78	—12.20	24.46	24.94
	75	—10.84	—12.26	24.59	25.09
	85	—10.90	—12.32	24.72	25.23

By comparing the data, it can be seen that the activation energies are the highest in the case of *c*-hexyl iodide and of 2-methyl-*c*-hexyl iodide. This may be attributed to the comparatively slow reaction of the *equatorial* iodine in the *c*-hexane ring, in agreement with the results of STEVENS and co-workers [4]. The lower activation energy values obtained for the other three members of the homologous series are to be explained by the conformations of the rings. Similar differences are found by calculating the combustion heat of a methylene group in different cycloalkanes [8].

## References

- [1] *McKay, H. A. C.*: Nature, **139**, 283 (1937).
- [2] *Dutka, F. D. Gál*: M. T. A. Kém. Tud. Oszt. Közl. **11**, 2 (1959).
- [3] *Körös, E., M. Orbán, A. Mesztizky*: Magyar Kémiai Folyóirat **74**, 103 (1968).
- [4] *Stevens, C. L., K. G. Taylor, J. Valicenti*: J. Amer. Chem. Soc. **87**, 4579 (1965).
- [5] *Hughes, E. D., F. Juliusburger, S. Marterman, B. Tapley, J. Weiss*: J. Chem. Soc. **1935**, 1525.
- [6] *Ingold, C. K.*: Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2nd Ed., Cornell University Press, Ithaca and London, 1969, p. 423.
- [7] *Vogel, A. I.*: Practical Organic Chemistry, 3rd Ed., Longmans, Green and Co., London, 1956, p. 285.
- [8] *Eliel, E. L.*: Stereochemistry of Carbon Compounds, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, (1962), p. 189.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ ЙОДИСТА ЦИКЛОАЛКИЛОВОГО  
РАЗЛИЧНЫМ ЧИСЛОМ АТОМОВ УГЛЕРОДА  
КОЛЬЦА С ЙОДИСТЫМ КАЛИЯ НАМЕЧЕННЫМ C<sup>131</sup>

Ф. Широ́кман, Е. Ха́йду

Авторы исследовали обменные реакции йодиста циклопентилового-циклогексилового-2-метилциклогексилового-циклооктилового-циклогептилового с йодистым калия намеченным с C<sup>131</sup> при различной температуры в растворителях диметилсульфоксида и диметилформамида. Было установлено, что степень обмена является меньше в полярных растворителях, однако рассчитанная энергия активации оказалась постоянной при обеих растворителях. Были определены термодинамические постоянные реакций — энтропия и свободная энтальпия активации. По опытам нашлось соотношение между скоростями обменных реакций и числом атомов углерода кольца.

## ХИМИЯ 1,3-БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ. XVII \*

### Каталитические превращения цис- и транс-изомеров некоторых производных 1,3-диоксадекалина на катализаторе Pt/T с применением микрореакторной техники

Й. АПЬОК и М. БАРТОК

Кафедра органической химии Университета им. Йожефа Аттилы  
г. Сегед

*(Поступило в редакцию 30-ого ноября 1969 г.)*

Было исследовано контактно-каталитическое превращение некоторых 1,3-диоксадекалинов на катализаторе Pt/T в присутствии водорода при температуре 200—350°. При проведении опытов микрореактор был вмонтирован в газо-жидкостный хроматограф. Были определены изменение степени и главные направления превращений в зависимости от температуры.

В случае формалей и ацеталей происходят изомеризация в сложные эфиры и алкокси-оксосоединения, гидрогенизация и полное расщепление диоксанового кольца. При превращении кеталей изомеризации в сложные эфиры не имеет место. Реакционность цис-изомеров превышает транс-изомеров.

На катализаторе Pt/T в присутствии водорода происходит цис-транс изомеризация.

В предыдущих сообщениях были описаны результаты превращений некоторых 1,3-диоксанов на Pt/T в присутствии водорода [1—11]. В случае 1,3-диоксадекалинов ожидается, что различие конформации цис-транс изомеров приводит к значительной разнице в области реакционности между изомерами, так как адсорбционные возможности молекул определяются их структурой и геометрией.

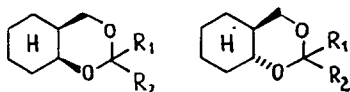
Перед исследованием каталитических превращений 1,3-диоксадекалинов были изучены некоторые превращения декалина на катализаторе Pt/T в присутствии водорода и гелия. Используемый нами декалин состоял из цис- и транс-изомеров с отношением 50—50%. На Pt/T в присутствии гелия вплоть до температуры 350° мы не наблюдали изменения пропускаемых проб. Однако, в присутствии водорода на катализаторе 1 мл Pt/T смесь изомерных декалинов претерпевала заметное превращение в тетралин и нафталин. При температуре 320° степень превращения составляла 40%, причем 30% цис- и 10% транс-декалин дегидрировалось в тетралин (2—3%) и нафталин (37—38%).

При этой же температуре в случае использования 0,25 мл Pt/T, степень общего превращения декалинов составляла лишь 4,5%. При этом количество цис-декалина уменьшалось до 43,5%, в то время как количество транс-декалина в катализате возросло до 52%. Таким образом, наряду с дегидрогенизацией декалина нами была обнаружена цис-транс изомеризация на Pt/T в при-

\* Сообщение XVI: Acta Chim. Hung. (в печати).

сутствии водорода. Очевидно, можно подобрать условия (температура, объемная скорость, количество катализатора), при которых изомеризация цис-декалина в транс-декалин будет протекать с большей скоростью, чем реакция дегидрогенизации транс-изомера в тетралин и нафталин. Получив эти данные, мы приступили к систематическому изучению превращений 1,3-диоксадекалинов.

В настоящей работе были изучены 1,3-диоксадекалины<sup>2</sup>, типа



где  $R_1 = R_2 = H$  цис-I; транс-I,  
 $R_1 = H, R_2 = CH_3$  цис-II; транс-II,  
 $R_1 = R_2 = CH_3$  цис-III; транс-III.

### Обсуждение результатов

#### Цис-1,3-диоксадекалин (цис-I) и транс-1,3-диоксадекалин (транс-I)

При превращении цис- и транс-I на Pt/T в присутствии водорода, помимо других процессов происходит образование сложного эфира-гексагидробензилформиата, причем в случае цис-I степень превращения выше, чем для транс-I при той же температуре (см. рис. 1.)

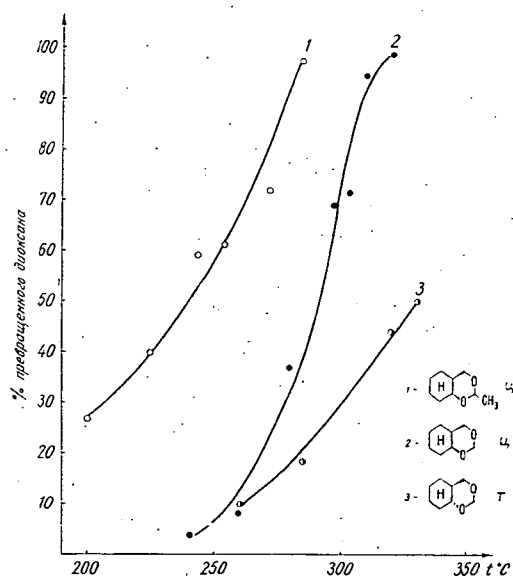


Рис. 1. Сравнение изменения степени превращения 1,3-диоксадекалинов (цис-I, транс-I, цис-II) на Pt/T в присутствии водорода в зависимости от температуры

В то же время выход образующегося сложного эфира более высокое при превращении цис-I и диоксановое кольцо в меньшей степени претерпевает расщепление, чем в случае транс-I.

При изомеризации в сложный эфир образование другого возможного формиата — 2-метилциклогексилформиата — в заметном количестве не наблюдается, что говорит о селективности изомеризации.

При превращении цис-I на Pt/T в катализате обнаружен транс-I. Этот факт свидетельствует о возможности цис-транс изомеризации в случае диоксанов с конденсированным циклогексановым кольцом. Типичные хроматограммы превращений цис- и транс-I приведены на рис. 2,3.

<sup>2</sup> Синтез 1,3-диоксадекалинов был осуществлен из исходных 1,3-диолов [12] по методике [13]. Физические константы [14]: цис-I: Т. к. 187°,  $n_D^{25}$  1,4652; транс-I: Т. к. 100° (40 рт. мм.),  $n_D^{25}$  1,4680; цис-II: Т. к. 95° (19 рт. мм.),  $n_D^{25}$  1,4580; транс-II: Т. к. 98° (20 рт. мм.),  $n_D^{25}$  1,4582; цис-III: Т. к. 105° (15 рт. мм.),  $n_D^{25}$  1,4643; транс-III: Т. к. 106—107° (15 рт. мм.),  $n_D^{25}$  1,4672.

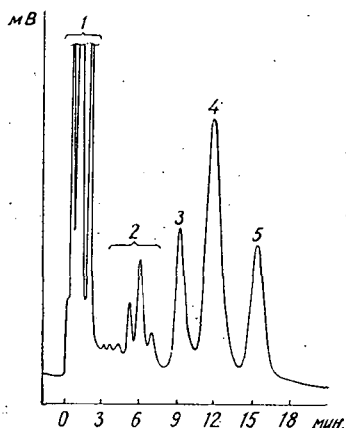


Рис. 2. Типичная хроматограмма превращения цис-I на катализаторе 1 мл Pt/T в токе водорода при 300°<sup>3</sup>. 1 — легкокипящие продукты, 2 — неидентифицированные продукты, 3 — гексагидробензилформит, 4 — цис-I, 5 — транс-I

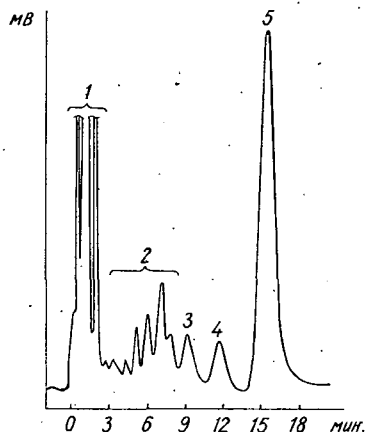


Рис. 3. Типичная хроматограмма превращения транс-I на катализаторе 1 мл Pt/T в токе водорода при 330°<sup>3</sup>. 1 — легкокипящие продукты, 2 — неидент. прод., 3 — гексагидробензилформит, 4 — гексагидробензиловый спирт, 5 — транс-I

*Цис-2-метил-1,3-диоксадекалин (цис-II),  
транс-2-метил-1,3-диоксадекалин (транс-II)*

Степень превращения цис-II на катализаторе Pt/T выше, чем в случае цис- и транс-I, этот факт соответствует правилу изменения реакционной способности при переходе от формалей к ацеталлям (см. рис. 1) в ряду 1,3-диоксанов [1,2,3,8,11], т. к. ацетали являются более реакционноспособными, чем формалы. Главные направления превращения цис-II приведены на рис. 4.

Как видно по рисунку 4, основным направлением превращения является изомеризация (1) с образованием сложного эфира — гексагидробензилацетата. Другие направления превращения, как, например, 2,5,6, аналогичны направлениям, которые ранее наблюдались при превращении других 2-замещенных-1,3-диоксанов [1,2,3,5,8,11]. Изомеризация (3) в транс-2-метил-1,3-диоксадекалин (транс-II) является характерной для соединений с конденсированными кольцами. Типичная хроматограмма превращения цис-II приведена на рис. 5.

Транс-II также претерпевает превращение на катализаторе Pt/T в присутствии водорода, однако образующийся гексагидробензилацетат не разделяется с исходным диоксаном и тем самым препятствует определению

<sup>3</sup> Условия хроматографического анализа: неподвижная фаза колонки длиной в 2 м — полипропиленгликоладипат, температура термостата — 150°, скорость газа носителя водорода — 60 мл/мин., ток моста детектора — 160 мА, предельное отклонение компенсатора — 8 мВ, количество проб — 0,005 мл.

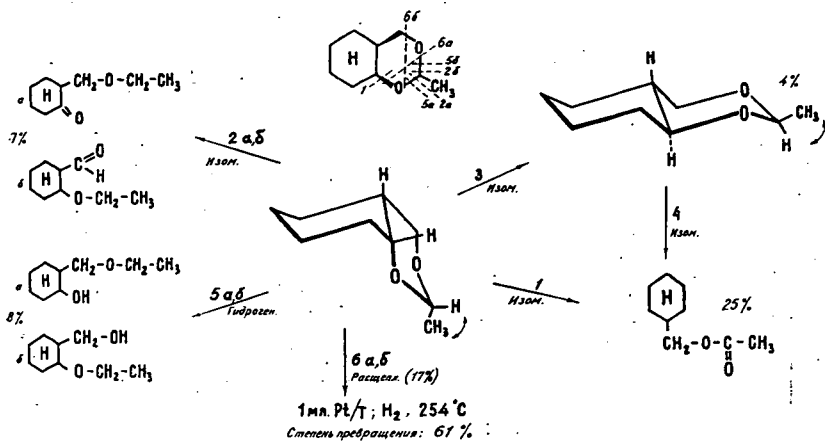


Рис. 4. Схема превращения цис-II

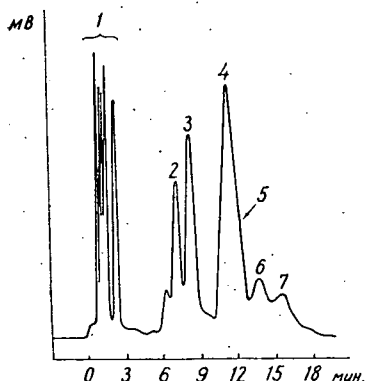


Рис. 5. Типичная хроматограмма превращения цис-II\*. 1 — легкокипящие продукты, 2 — алкоксальдегид, 3 — цис-II, 4 — гексаидробензилацетат, 5 — транс-II, 6,7 — продукты гидронолиза

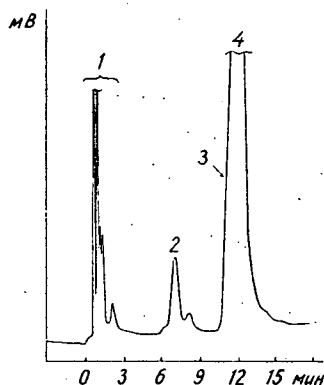


Рис. 6. Типичная хроматограмма превращения транс-II\*. 1 — легкокипящие продукты, 2 — алкоксальдегид, 3 — гексаидробензилацетат, 4 — транс-II

степени превращения в зависимости от температуры. Однако, по данным анализа можно предположить, что транс-II менее реакционноспособен, чем цис-изомер. Так, в случае превращения транс-II в катализате лишь в незначительном количестве присутствуют продукты расщепления и гидролиза. Типичная хроматограмма превращения транс-I приведена на рис. 6.

\* Экспериментальные условия: катализатор — 1 мл Pt/T. неподвижная фаза колонки длиной в 2 м — полипропиленгликольадипат, температура термостата — 153°, скорость газа носителя водорода — 60 мл/мин., ток моста детектора — 200 мА, предельное отклонение компенсатора — 4 мВ, количество проб — 0,005 мл.

*Цис-2,2-диметил-1,3-диоксадекалин (цис-III),  
транс-2,2-диметил-1,3-диоксадекалин (транс-III)*

Цис- и транс-III по аналогии с 2-гем. замещенными 1,3-диоксанами [1,2,8,9] при превращении на Pt/T в присутствии водорода оказались весьма реакционноспособными соединениями. Однако следует отметить, что при температуре выше чем 210°, которая необходима для быстрого испарения пропускаемых проб, степень превращения превышает 90% и нельзя провести сравнения между относительными скоростями превращений цис- и транс-III, как это было показано в случаях цис- и транс-I, цис-II. Главные направления превращений цис- и транс-III аналогичны 2-гем. замещенным 1,3-диоксанам [1,2,8,9], так как изомеризации в сложный эфир не наблюдается. В то же время происходит размыкание диоксанового кольца путем изомеризации и гидрогенолиза аналогично по направлениям 2 аб и 5 аб на рис. 4.

### Литература

- [1] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1968**, 2357.
- [2] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов, К. Ковач: Acta Phys. et Chem. Szeged, **14**, 99 (1968).
- [3] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Усп. хим. **38**, 72 (1968).
- [4] Bartók M., J. Apjok, R. A. Karakhanov and K. Kovács: Acta Chim. Hung. **61**, 315 (1969).
- [5] Караханов, Р. А., Б. Б. Блинов, Й. Аньо́к, М. Барто́к, Н. И. Шуйкин: Всесоюзный симпозиум, Рига, 1969.
- [6] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов: Исследование каталитических превращений 4-алкил и арил производных 1,3-диоксана. Доклад. Конференция ВХО, Сегед, 1969.
- [7] Аньо́к, Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов, К. Ковач: Acta Phys. et Chem. Szeged (в печати).
- [8] Apjok, J., M. Bartók, K. Kovács: Acta Chim. Hung. (в печати).
- [9] Аньо́к Й., М. Барто́к: Acta Phys. et Chem. Szeged (в печати).
- [10] Аньо́к Й., М. Барто́к: Acta Chim. Hung. (в печати).
- [11] Аньо́к, Й., М. Барто́к: Контактно-каталитические превращения некоторых 1,3-диоксанов. Доклад. Заседание Комитета по органической химии АН Венгрии, Будапешт, 1969.
- [12] Kovács, Ö. K. J., Gy. Schneider, K. L. Láng, J. Apjok: Tetrahedron **23**, 4186 (1967).
- [13] Аньо́к Й., М. Барто́к, Р. А. Караханов, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, Сер. хим. **1968**, 2354.
- [14] Аньо́к Й.: Канд. дисс. Москва, 1969.

## CHEMISTRY OF 1,3-BIFUNCTIONAL SYSTEMS. XVII

### *Catalytic transformation of several cis- and trans-1,3-dioxadecalin derivatives on Pt/T catalyst by microreactor technique*

J. Apjok, M. Bartók

Contact catalytic transformations of some 1,3-dioxadecalins were studied on Pt/T catalyst in the presence of hydrogen at 200—350°C. In our experiments the microreactor was assembled with gas chromatograph. Changes in the transformation degree and the main trends of the transformation were determined as a function of temperature. In the case of cyclic formals and acetals formation of some esters and alkoxy-oxo compounds as well as hydrogenolysis and fragmentation of the dioxane ring take place. When ketals transform no isomerization into ester can be observed.

Reactivity of the *cis* isomers surpasses that of the *trans* isomers. On Pt/T catalyst in the presence of hydrogen a *cis-trans* isomerization takes place.





# **SPEZIELLE, NICHT-PROTEINOGENE AMINOSÄUREN UND IHRE ANWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON PEPTIDDERIVATEN**

Von

K. KOVÁCS, B. PENKE, J. CZOMBOS, J. PETRES und L. BALÁSPIRI

Institut für Organische Chemie der Attila-József-Universität, Szeged

*(Eingegangen am 7. Dezember 1970)*

Die Herstellung der Aminosäuren und ihrer Peptidderivate von spezieller Struktur ist ein interessantes Gebiet der Peptidchemie. Wir berichten über die Aminomalonsäuren, aus Acylaminosäuren gewonnene Diazoketone und Pipecolinsäuren und ihre Peptidderivate. Die Umlagerung der Diazoketone gibt optisch aktive  $\beta$ -Aminosäuren.

Die Herstellung und Untersuchung der speziell aufgebauten, nicht-proteinogenen Aminosäuren und ihrer Peptidderivate ist ein interessantes Gebiet der Peptidchemie. Die Literatur hielt einige solcher Aminosäuren früher als unnatürliche Aminosäuren in Evidenz. Diese Benennung wich der Bezeichnung „nicht-proteinogene Aminosäuren“, denn sie kommen in den Proteinen zwar nicht vor, sind aber vielfach in natürlichen Peptiden oder anderen natürlichen Stoffen anzutreffen.

Die nicht-proteinogenen Aminosäuren unterscheiden sich teils strukturell, teils sterisch von den eiweißaufbauenden Aminosäuren. So ist z.B. das Strukturisomere des Threonins das Homoserin; der Imidazolring des Histidins ist im  $\beta$ -Pyrazolylalanin durch einen Pyrazolring substituiert; anstatt des Pyrrolidinringes des Prolins finden wir in der Azetidin-2-carbonsäure einen Azetidinring bzw. Piperidinring in der Pipecolinsäure. BELL [1] und FOWDEN [2] gaben 1964 in ihrer Studie eine Zusammenfassung der bis dahin bekannten Daten bzgl. der nicht-proteinogenen Aminosäuren. Seither wurden immer mehr, eigentlich natürliche, aber nicht als Eiweißbausteine fungierende Aminosäuren bekannt.

Im Institut für Organische Chemie der Universität Szeged wurden schon im Jahre 1937 Untersuchungen in dieser Richtung unternommen. BRUCKNER und IVÁNOVICS [3] isolierten aus der Kapselsubstanz des Anthrax-Bazillus ein Polypeptid. Dieses Polypeptid, das die Verfasser Anthrax-Polypeptid nannten, war zu D-Glutaminsäure hydrolisierbar. Nachdem im Aufbau der Proteine Aminosäuren mit L-Konfiguration teilnehmen, gehört im Grunde genommen auch die über D-Konfiguration verfügende Glutaminsäure eigentlich zu den nicht-eiweißbildenden Aminosäuren. Im Laufe der späteren Untersuchungen stellte sich auch heraus [4], daß die Struktur dieses Polypeptids selbst eine ungewöhnliche Erscheinung darstellt, indem es entgegen den in den Proteinen herrschenden, dominierenden  $\alpha$ -Peptidbindungen  $\gamma$ -Peptidbindungen enthält. Die D-Konfiguration, die  $\gamma$ -Glutamyl-

bindung, gibt eine gute Erklärung für die außergewöhnliche Virulenz des Anthrax-Bazillus, da die speziell gebaute Kapselsubstanz den Bakteriumkörper vor den Angriffen der proteolytischen Enzyme schützt. Diese Untersuchungen haben darauf aufmerksam gemacht, daß das Erscheinen der speziell gebauten Aminosäuren mit irgendeiner besonderen biologischen Rolle gepaart ist.

So wurde in Verbindung mit der Erkennung der Struktur zahlreicher Antibiotika verständlich, daß auch sie verschiedene Aminosäuren enthalten. D-Aminosäure findet sich u.a. im Penicillin, im Gramacidin und Cycloserin, in denen die D-Konfiguration nicht selten auch mit strukturellen Besonderheiten kombiniert ist.

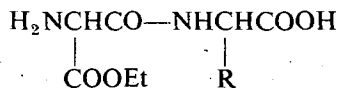
Das Organisch-Chemische Institut der Universität Szeged, welches zusammen mit der Universität sein 50-jähriges Bestehen feiert, betrachtet als einen Teil seiner traditionellen Themen die Chemie der Aminosäuren von spezieller Struktur und ihrer Peptide. Von unseren Ergebnissen möchten wir hier über jene berichten, die wir in Verbindung mit Untersuchungen über die Aminomalonsäure, die zur Entstehung von  $\beta$ -Aminosäure führenden Diazoketone, die Pípecolinsäure und ihre Derivate verzeichnen konnten.

#### a) Die Aminomalonsäure und die aminomalonsäurehaltigen Peptide

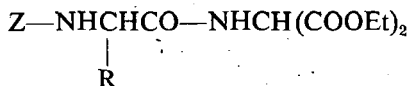
Die Aminomalonsäure — eine von BAEYER [5] bereits beschriebene Verbindung — erschien in mancher Hinsicht als interessant. Vor allem waren aminomalonsäurehaltige Peptide kaum bekannt. SCHNEIDER [6] hatte zwar Alanin und Glycin enthaltende Aminomalonsäure-Peptide beschrieben und FRANKEL und Mitarb. [7] über die Synthese der Poly-DL-aminomalonsäure berichtet, doch wurden weitere derartige Peptide in der Fachliteratur nicht erwähnt. Die Aminomalonsäure dürfte unseres Erachtens in peptidchemischer Hinsicht schon allein deshalb von Bedeutung sein, weil sie auch als Ausgangsglied der homologen Reihe der Aminodicarbonsäuren zu betrachten ist. Die beiden nächsten Glieder dieser Homologenreihe aber, Asparaginsäure und Glutaminsäure, sind zwei typische proteinogene Aminosäuren und es ist zu erwarten, daß in biologisch aktiven Peptiden die adäquaten Aminosäurekomponenten durch Aminomalonsäureanteile zu ersetzen sein werden.

Andererseits kann die Aminomalonsäure auch als eine das Glycin substituierende Aminosäure in Betracht kommen. Hier handelt es sich nicht um eine formelle Substitution, sondern darum, daß in den aminomalonsäurehaltigen Peptiden — infolge von Decarboxylierung — diese Komponente in einen Glycinanteil umgewandelt werden kann.

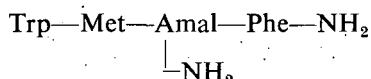
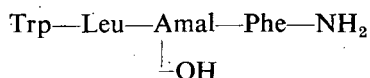
Ausgehend von dem Aminomalonsäurediäthylester [8] haben wir den Carboxy-aminomalonsäure-diäthylester hergestellt und aus dieser Verbindung durch Hydrolyse mit verdünnter Lauge den entsprechenden Halbester erhalten, der nach einer aktivierten Estermethode oder mit Dicyclohexylcarbodiimid mit einem eine andere Aminokomponente vertretenden Aminosäurenabkömmling in Peptidbindung gebracht werden kann. Bei Anwendung dieser Methode ist der Halbesteranteil der Aminomalonsäure in ein N-Terminal überführbar.



Die Aminomalonsäure kann auch als C-terminaler Aminosäurerest existieren. Die Carbobenzoxy-aminosäure kann mit Hilfe der üblichen Peptid-Kupplungsmethoden mit Aminomalonsäurediäthylester als Aminokomponente zur Reaktion gebracht werden.



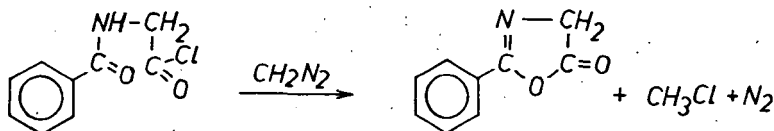
Wir haben zahlreiche Oligopeptide mit Aminomalonsäureanteil hergestellt, in denen die Aminomalonsäure als N-Terminal und als C-Terminal gleichermaßen vorkommt. Besonders hervorzuheben sind zwei Gastrinanalogue-Derivate, in denen anstatt des Asparaginsäureteiles ein Aminomalonsäurerest eingebaut ist.



b) *Synthese von Diazoketonen aus Acylaminosäuren unter Verwendung von gemischten Anhydriden bzw. N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid*

Die Diazoketone sind vor allem präparativ wichtig. Diese Zwischenprodukte der zur Herstellung homologer Carbonsäuren geeigneten ARNDT—EISTERTSchen Synthese [9] sind mittels WOLFFScher Umlagerung außer zur Synthese derartiger Carbonsäuren auch noch zur Herstellung von Carbonsäureestern und Carbonsäureamiden brauchbar [10]. Ihre vielseitige Reaktionsbereitschaft und Anwendbarkeit ist neuestens von WEYGAND und BESTMANN zusammengefaßt worden [11]. Unter den Diazoketoaminosäuren befinden sich auch biologisch aktive Verbindungen [12].

Da die WOLFFSche Umlagerung der optisch aktiven Diazoketone ohne Racemisierung verläuft [13], besteht die Möglichkeit, von optisch aktiven  $\alpha$ -Aminosäuren ausgehend,  $\beta$ -Aminosäuren gleicher Konfiguration herzustellen. BALENOVIĆ und Mitarb. [14] haben aus Phthalyl-aminosäure-chloriden mit Diazomethan eine Reihe von Phthalimido- $\alpha$ -diazoketonen und durch WOLFFSche Umlagerung derselben optisch aktive  $\beta$ -Aminosäuren synthetisiert. BALENOVIĆ und Mitarb. haben vor allem Phthalyl-aminosäuren angewandt, weil so keine Möglichkeit zur Oxazolonbildung besteht. Nach ihrer Vorstellung, die sich auf die Versuche von KARRER und BUSSMANN [15] stützt, werden die Acylaminosäurechloride  $\text{R—CO—NH—CH(R)—COOH}$  bei der Reaktion mit Diazomethan nicht in Diazoketone, sondern in substituierte Oxazolonderivate umgewandelt. So entsteht aus Hippursäurechlorid 2-Phenylloxazon:



Im Falle von Phthalylaminosäuren kann keine Enolisation erfolgen, weil der Aminosäure-Stickstoff darin tertiär geworden ist, so daß kein Oxazolring gebildet werden kann. Als Schutzgruppe bei der Synthese von homologen  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Aminodicarbonsäuren haben WEYGAND den Trifluoracetylrest [16] und RUDINGER die Toluolsulfonyl-Gruppe [17] benutzt, doch drohte in diesen Fällen infolge der Anwendung von  $\omega$ -Aminocarbonsäurechloriden nicht die Gefahr einer Oxazolbildung.

Zu der von  $\alpha$ -Aminosäuren ausgehenden Diazoketonsynthese sind — unseren Befunden gemäß — Benzyloxycarbonyl- und *tert*-Butyloxycarbonyl-aminosäuren gleichermaßen verwendbar. Die Elektronenaffinität der Carbonylgruppe der Schutzgruppen vom Typ des Urethans ist wegen des benachbarten Sauerstoffes geringer als die anderer Acylgruppen, deshalb kommt es nicht zur Enolisation und zur Bildung eines Oxazolringes. Im Falle von Hydroxyaminosäuren (Serin, Threonin) sind die Diazoketone wegen der Bildung mehrerer Nebenprodukte jedoch schwer zu isolieren.

Anstatt der Acylaminosäurechloride ist es zweckmäßiger, andere in der Peptidchemie verbreitete Acylaminosäurederivate mit aktivierter Carboxylgruppe zu benutzen. Nach unseren Versuchen reagieren die mit Chlorkohlensäure-isobutylester oder mit Chlorkohlensäure-äthylester gebildeten gemischten Anhydride der Acylaminosäuren ebenso zufriedenstellend mit Diazomethan wie die entsprechenden Säurechloride. Dies steht in gutem Einklang mit den Ergebnissen von TARBELL [18]. Wird die Carboxylgruppe mittels N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) aktiviert, verläuft die Reaktion etwas langsamer, und wegen des dabei entstehenden NN'-Dicyclohexylharnstoffs ist das Diazoketon schwerer zu gewinnen. Die aktivierten Ester von Acylaminosäuren (z.B. *p*-Nitrophenylester, Pentachlorphenylester) reagieren nicht mit Diazomethan. Am vorteilhaftesten werden zur Synthese der Diazoketone die gemischten Anhydride der leicht zugänglichen Benzyloxycarbonyl- oder der *tert*-Butyloxycarbonyl-aminosäuren verwendet, wenn auch manchmal die Ausbeuten niedrig sind.

Nicht nur Acylaminosäuren, sondern auch Dipeptide sind zur Diazoketonsynthese geeignet. So haben wir aus Benzyloxycarbonylleucyl-glycin mit Hilfe von Chlorkohlensäureäthylester mit guter Ausbeute das Benzyloxycarbonylleucyl-glycylidiazomethan herstellen können.

Die aus den Acylaminosäuren synthetisierten Diazoketone sind in der Regel gelblich-grüne, kristalline Verbindungen (die Prolinderivate konnten wir nicht kristallin erhalten). Ihre Reinheit wird außer durch die Elementaranalyse auch mittels IR-Spektroskopie erwiesen: sämtliche synthetisierten Diazoketone zeigen ein scharfes Absorptionsmaximum bei  $2100\text{ cm}^{-1}$ .

WOLFFsche Umlagerung eines aus einer Acylaminosäure hergestellten Diazoketons in Gegenwart von  $\alpha$ -Aminosäureester liefert ein Dipeptid mit einem  $\beta$ -Aminosäurerest [19]. So haben wir z.B. aus  $\alpha$ -Phthalimido- $\alpha$ -diazo-aceton mit Glycinbenzylester Phthalyl- $\beta$ -alanyl-glycin-benzylester synthetisiert.

Die Herstellung weiterer Diazoketone aus anderen Benzyloxycarbonyl- und *tert*-Butyloxycarbonyl-aminosäuren bzw. die Synthese von  $\beta$ -Aminosäuren und Diazo- $\beta$ -aminosäuren ist im Gange.

c) *Für die Peptidsynthese geeignete optisch aktive Pipecolinsäurederivate*

In zahlreichen biologisch aktiven Peptiden kommt die, eine NH-Gruppe enthaltende, „proteinogene“ eiweißbildende Aminosäure Prolin vor. Unter anderem enthalten das Bradykinin und das Oxytocin, aus den wohlbekannten Aminosäuren bestehende Peptide, welche Träger bedeutsamer biologischer Funktionen sind, drei bzw. einen Prolinrest. Substitution dieser Prolinkomponenten zeitigt beträchtliche biologische Veränderungen [20]. Für eine solche Substitution kommt z.B. die als Analogon des Prolins aufzufassende L-Pipecolinsäure (Piperidin-2-carbonsäure) in Betracht, die aus zahlreichen Pflanzen isoliert worden ist, da sie eine im Pflanzenreich ziemlich häufig vorkommende Verbindung darstellt und in den pflanzlichen Stoffwechselprozessen eine gewisse Praecursorrolle einnimmt [21].

Im Schrifttum berichten drei Mitteilungen über die Verwendung der L-Pipecolinsäure bei peptidchemischen Arbeiten. KATCHALSKI und Mitarb. [22] teilen die Anwendung der Pipecolinsäure beim Studium kollagener Modelle mit, NICOLAIDES und Mitarb. [23] bedienen sich ihrer bei der Synthese von Bradykinin-Analoga und BEŠPALOVA und Mitarb. [24] bei der Synthese von Oxytocin-Analoga. Die zuletzt genannten Autoren teilen keine Einzelheiten über die Herstellung der in ihren Arbeiten benutzten, im Schrifttum unbekannten Derivate mit.

Da die Pipecolinsäure nur als Racemat im Handel ist, für unsere peptidchemischen Arbeiten aber optisch aktive Stoffe erforderlich sind, spielt bei solchen synthetischen Arbeiten eine mit möglichst wenig Verlusten einhergehende, zu optisch möglichst reinen aktiven Antipoden führende Spaltungsmethode eine Schlüsselrolle. Die Schwächen der seit langem ausgearbeiteten und benutzten MENDESCHEN Spaltungsmethode [25] mittels Weinsäure, ihrer Modifikationen, wie auch der enzymatischen Verfahren sind bekannt. Nimmt man noch hinzu, daß bei peptidsynthetischen Arbeiten die optisch aktiven Aminosäuren, je nach der Art des Einbaues, zumindest entweder an der  $\alpha$ -Amino- oder an der Carboxylgruppe vorübergehend geschützt werden müssen, so erscheint die Anwendung des Prinzips der von VÖGLER und LANZ [26] beschriebenen Methode bei der Darstellung der optisch aktiven L- und D-Pipecolinsäuren höchst günstig. Das Verfahren beruht auf der fraktionierten Trennung der aus L-Tyrosinhydrazid und der Benzyloxycarbonyl-DL-pipecolinsäure hervorgehenden diastereomeren Salzpaare auf Grund der großen Löslichkeitsdifferenzen. In diesem Falle können beide Antipoden mit geringem Verlust, d.h. mit großen Ausbeuten, in optisch reinem Zustand isoliert werden. Vorteilhaft ist dabei, daß sie gleich in geschützter Form anfallen, wie sie bei der weiteren Verwendung zu peptidsynthetischen Arbeiten erforderlich sind. Im Laufe der Spaltung konnten die beiden Stereoisomere in Gestalt von Benzyloxycarbonyl-L-pipecolinsäure-dicyclohexylaminsalz und Carbobenzoxyl-D-pipecolinsäure in optisch reiner Form isoliert werden.

Im Laufe dieser Arbeiten gelang uns die Herstellung mehrerer in der Literatur bisher nicht ausführlich beschriebener Derivate, in denen die Iminogruppen durch eine Benzyloxycarbonylgruppe geschützt sind. Unter Anwendung der Dicyclohexylcarbodiimid-Kupplungsmethode gelang es, die aktivierten *p*-Nitrophenyl- und Pentachlorphenylester dieser Benzyloxycarbonyl-L- und -D-pipecolinsäuren herzustellen [27, 28]; die *p*-Nitrophenylester sind Öle; die Pentachlorphenylester kristallisieren. Bei der Bereitung der Benzyloxycarbonyl-derivate bedienten wir uns einer modifizierten Form der von ZERVAS und Mitarb. [29] eingeführten Acylie-

rungsmethode; die Vorschrift dieser Autoren [30] war auch die Grundlage für die Darstellung von Nitrophenylsulfenyl-L- und D-pipecolinsäuren, deren stabile Dicyclohexylaminsalze isoliert wurden. Wir haben auch die im Schrifttum ebenfalls unbekannten Butyloxycarbonyl-L- und D-pipecolinsäure nach der abgewandelten Methode von SCHNABEL [31] dargestellt, wobei unter Konstanzhaltung des pH-Wertes des Reaktionsgemisches für kontinuierliche Einspeisung der erforderlichen Natriumhydroxydlösung gesorgt werden mußte.

#### Literatur

- [1] Bell, E. A.: *Nature* **203**, 378 (1964).
- [2] Fowden, F.: *Ann. Rev. Biochem.* **33**, 173 (1964).
- [3] Ivánovics, G. V. Bruckner: *Z. Immunitätsforsch.* **90**, 304 (1937).
- [4] Kovács, J., V. Bruckner: *Research* **5**, 194 (1952).
- Bruckner, V., J. Kovács, K. Kovács, H. Nagy: *Experientia* **9**, 63 (1953).
- [5] Baeyer, A.: *Ann.* **131**, 291 (1864).
- [6] Schneider, F.: *Biochem. Z.* **291**, 328 (1937).
- [7] Frankel, M., M. Harnik: *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 78 (1953).
- [8] Kovács, K., J. Czombos, B. Matkovics: *Acta Chim. Hung.* **50**, 365 (1966).
- [9] Arndt, F., B. Eistert, W. Partale: *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **60**, 1364 (1927).
- [10] Bachmann, W. E., W. S. Struve: „Organic Reactions”, Vol. 1, p. 38 (1961).
- [11] Weygand, F. W., H. J. Bestmann: „Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie”, Bd. 3, S. 250 (1961).
- [12] Dion, H. W. et al.: *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3075 (1956).
- [13] Lane, J. F., E. S. Wallis: *J. Org. Chem.* **6**, 443 (1941).
- [14] Balenović, K.: *Experientia* **3**, 369 (1947); *Croat. Chim. Acta* **28**, 303 (1956).
- [15] Karrer, P., G. Bussmann: *Helv. Chim. Acta* **24**, 645 (1941).
- [16] Weygand, F., H. J. Bestmann, E. Klieger: *Chem. Ber.* **91**, 1037 (1958).
- [17] Rudinger, J., H. Farkašova: *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* **28**, 2941 (1963).
- [18] Tarbell, D. S., J. A. Price: *J. Org. Chem.* **22**, 245 (1957).
- [19] Fleš, D., M. Markovac-Prpić: *Croat. Chim. Acta* **28**, 73 (1956).
- [20] Schröder, E., K. Lübke: „The Peptides”, Vol. 2. Acad. Press, New York — London, (1966).
- [21] Greenstein, J. P., M. Winitz: „Chemistry of the Amino Acids”, Wiley, New York, (1960).
- [22] Katchalski, E., A. Berger, J. Kurtz: *Internat. Symposium on Protein Structure and Crystallography*, Madras, 1963. Acad. Press, London, p. 205.
- [23] Nicolaides, E. D., H. A. De Wald, M. K. Craft: *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **104**, 15 (1963).
- [24] Bespalova, Z. D. et al.: *Vest. Leningrad. Univ., Ser. Fiz. Chim.* **21**, 157 (1966).
- [25] Mende, F.: *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **29**, 2887 (1869).
- [26] Vogler, K., P. Lanz: *Helv. Chim. Acta* **49**, 1348 (1966).
- [27] Bodanszky, M., V. du Vigneaud: *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5688 (1959).
- [28] Kovács, J. et al.: *J. Org. Chem.* **32**, 3696 (1967).
- [29] Bergmann, M., L. Zervas: *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **65**, 1192 (1932).
- [30] Zervas, L., D. Borovas, E. Gazis: *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3660 (1963).
- [31] Schnabel, E.: *Ann.* **702**, 188 (1967).

#### СПЕЦИАЛЬНЫЕ НЕПРОТЕИНОГЕННЫЕ АМИНОКИСЛОТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИГОТОВИТЬ ПЕПТИДНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

К. Ковач, Б. Пенке, Й. Цомбош, Ц. Петреш, Л. Балашпери

Амино кислоты и пептидные производные составляют интересную область химии пептидов. Авторы докладывают о приготовлении аминокислот, диазокетонов полученных из ацил-амино-кислот и также пипекוליновой кислоты и её пептидов. Перераспределение диазокетонов ведёт к оптически активным β-амино кислотам:

# **STEROIDS. XIII\*** **16-Substituted Steroids**

By

I. WEISZ-VINCZE, GY. SCHNEIDER, M. HÁLMOS, J. A. SZABÓ and K. KOVÁCS

Institute of Organic Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received December 1, 1970)

A short survey is given of the investigations concerning the preparation and examination of 16-substituted androstane, estrone and pregnane derivatives, respectively, carried out in recent years in the authors' laboratory.

The present work aimed *inter alia* at the elaboration of simple synthetic methods for the preparation of various 16-substituted steroids. Pregna-5,16-dien-3 $\beta$ -ol-20-one and 17-ketosteroids were used as starting materials.

For this purpose the reaction of 17-ketosteroids with formaldehyde was examined. Instead of the expected hydroxymethylation reaction androst-5-en-3 $\beta$ -ol-17-one (I) transformed under energetic conditions to 16 $\beta$ -ethoxymethyl-16 $\alpha$ -hydroxymethyl-androst-5-ene-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol (II) [1].

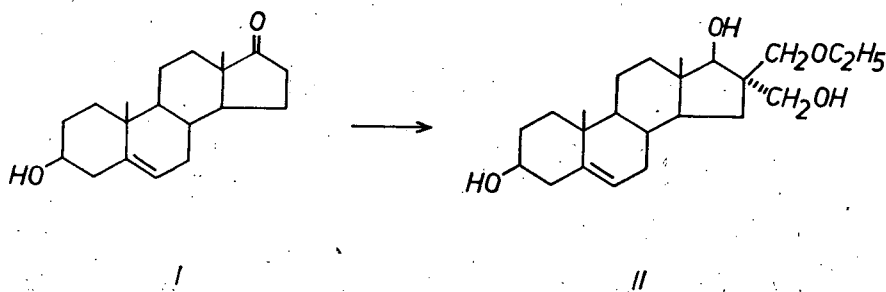


Fig. 1

In case of estrone-3-ethers (III) the 16,16-bis-hydroxymethyl-17-ketone derivative (IV) was the main product [2].

We have elucidated the mechanism and the steric course of the reaction, as well as the route of formation of the by-products.

\* Part XII: M. MARIÁN, B. MATKOVICS and S. ZÁDOR: J. Steroid Biochem. (in press).

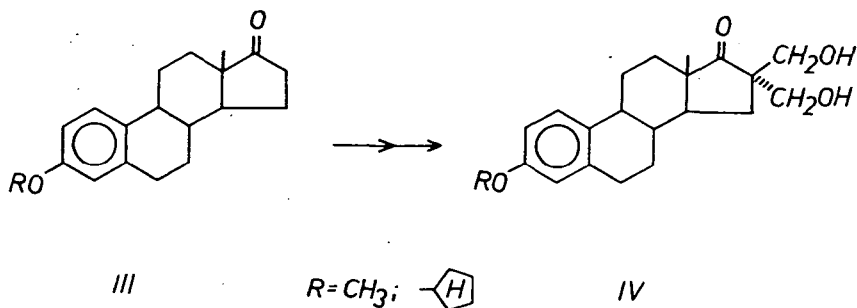


Fig. 2

Starting with androst-5-en-3 $\beta$ -ol-17-one, androst-4-en-3,17-dione, 19-nor-androst-4-en-3,17-dione, estra-1,3,5(10)-trien-3-ol-17-one (herefrom estrone) and estrone-3-ether, respectively, the corresponding 16-hydroxymethylene derivatives were prepared. It was found that the reduction with complex metal hydrides of these 16-substituted-17-ketosteroids gave mixtures of at least two isomeric products [3, 4]. The emergence of isomeric products is explained by the appearance of the new centers of asymmetry at C-16 and C-17.

Since on basis of literary data [5] reduction of the 17-keto group affords, apart from a few exceptions [6], stereoselectively the 17 $\beta$ -hydroxy group, the isomeric products must differ in the configuration of the C-16 carbon atom.

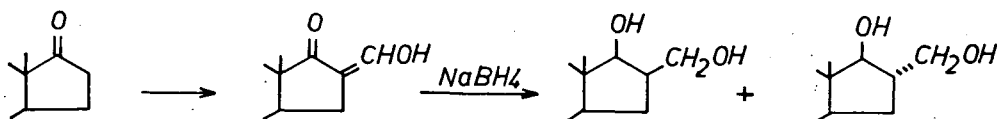


Fig. 3

In determining the configuration of the C-16 carbon atom an exact chemical method was to be sought, which can be generalized for  $\alpha,\gamma$ -disubstituted steroids, as well.

The phenomenon of neighbouring group participation recognized with alicyclic systems [7] was found to be suitable to solve the problem.

This new method of determination of the configuration was employed for 16 $\alpha$ - and 16 $\beta$ -hydroxymethylandrost-5-ene-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diols (VI, VII). 16-Hydroxymethylandrost-5-ene-3 $\beta$ -ol-17-one (V) prepared according to RUŽIČKA [8] and the corresponding diacetate (Va), respectively, gave on reduction with sodium borohydride in alcohol solution the two isomeric 16-hydroxymethyl derivatives (VI, VII) as main products.

The chromatographically separated isomers were converted to 16 $\alpha$ - and 16 $\beta$ -(*p*-toluenesulfonyloxymethyl)-androst-5-ene-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol diacetate (VIb VIIb).

The two isomeric tosylate-diacetate derivatives (VIb VIIb) were subjected to alcoholysis.

16 $\alpha$ -(*p*-Toluenesulfonyloxymethyl)androst-5-ene-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol diacetate (VIIb)



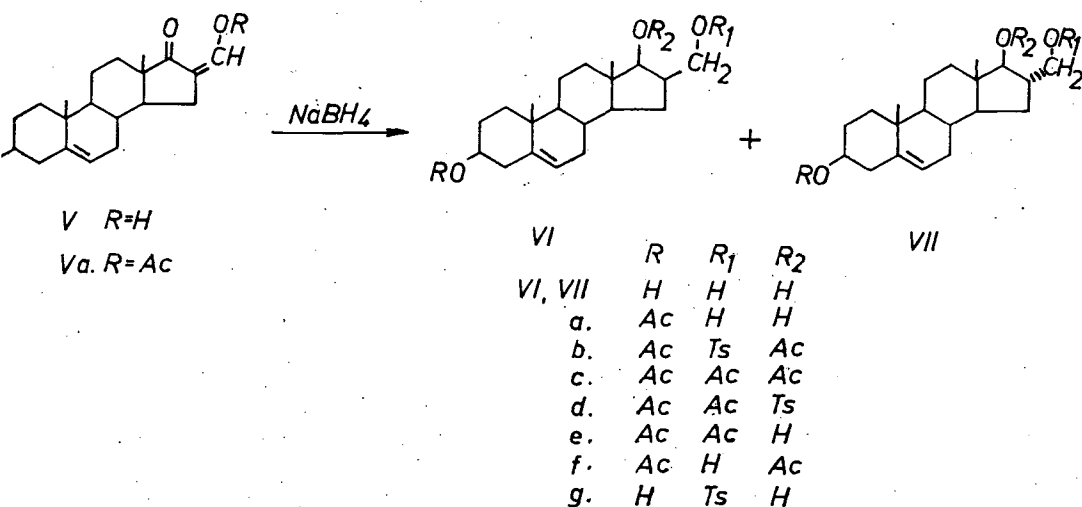


Fig. 4

transformed with potassium acetate in abs. alcohol to 16 $\alpha$ -acetoxymethyl-androst-5-ene-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol diacetate (VIc) by S<sub>N</sub>2 replacement of the *p*-toluenesulfonyl group, which was also prepared from the parent compound (VII) by acetylation and identified.

On the other hand, solvolysis of 16 $\beta$ -(*p*-toluenesulfonyloxymethyl)androst-5-ene-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol diacetate (VIb) in abs. alcohol and in the presence of potassium acetate afforded cyclic acetoxonium ion VIII, which then transformed to the stable orthoester (IX). The cyclic orthoester (IX) was isolated from the reaction mixture and identified with the product obtained from 16 $\beta$ -hydroxymethylandrost-5-ene-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol-3-acetate (VIa) with triethyl orthoacetate [3, 9].

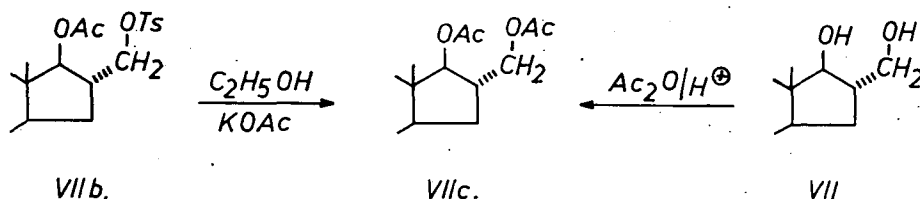


Fig. 5

The latter reaction involving a neighbouring group participation, which can be characterized by the general symbol (AcO-6), could proceed only if the steric orientation of the 16-*p*-toluenesulfonyloxymethyl group was *cis* with respect to the 17 $\beta$ -acetoxy group, *i.e.* it was also a  $\beta$ -substituent.

The supposed intermediary cyclic acetoxonium ion could be isolated in form of the crystalline fluoroborate salt by treatment of the cyclic orthoester (IX) with boron trifluoride etherate.

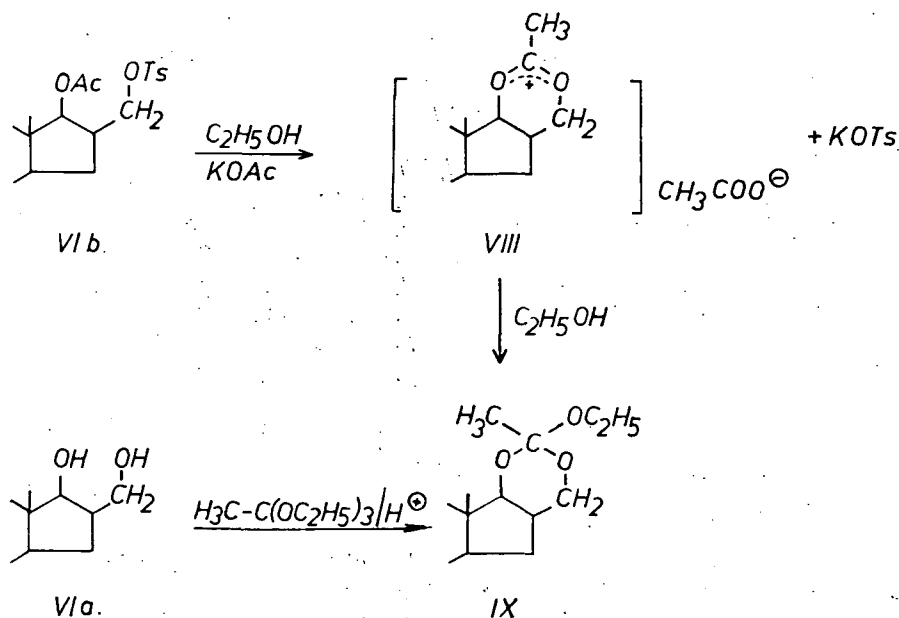
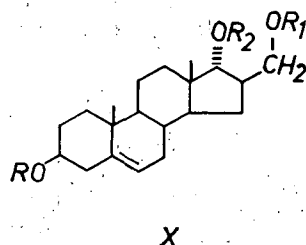


Fig. 6

In the meantime, CORBELLINI *et al.* [4] established the configuration of 16 $\alpha$ - and 16 $\beta$ -hydroxymethyl-androst-5-ene-3 $\beta$ -17 $\beta$ -diol (VI, VII) through the corresponding 16 $\alpha$ - and 16 $\beta$ -aminomethyl derivatives of known configuration with the same result.

The chromatographic purification of the reduction product of 16-hydroxymethyleneandrost-5-en-3 $\beta$ -ol-17-one (V) revealed the presence of a third isomer, which was also isolated, in addition to the isomeric 16 $\alpha$ - and 16 $\beta$ -hydroxymethyl main products (VI, VII). As the 16 $\beta$ ,17 $\beta$  (VI) and 16 $\alpha$ ,17 $\beta$  (VII) isomers of already proved configuration were the main products of the reduction, this third stereoisomeric modification might only be either of the remaining two possible variations, *i.e.* 16 $\beta$ ,17 $\alpha$  (X) and 16 $\alpha$ ,17 $\alpha$ . In order to establish the configuration of the third isomeric modification by means of the neighbouring group participation method, the mixed *p*-toluenesulfonate-acetate ester (Xb) of the compound was prepared and subjected to solvolysis in alcohol in the presence of potassium acetate. The reaction gave the triacetate (Xc) of the starting compound without formation of the orthoester by neighbouring group participation. On the basis of the reaction the new isomer must be the 16 $\beta$ ,17 $\alpha$ -derivative (X).

The 16 $\beta$ ,17 $\alpha$  steric structure rendered probable by the solvolysis reaction was proved by the neighbouring group participation method. Accordingly, 3 $\beta$ -acetoxy-16 $\beta$ -acetoxymethyl-17 $\alpha$ -(*p*-toluenesulfonyloxy)androst-5-ene (Xd) was prepared and



	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
X	H	H	H
a.	Ac	H	H
b.	Ac	Ts	Ac
c.	Ac	Ac	Ac
d.	Ac	Ac	Ts
e.	Ac	Ac	H
f.	Ac	H	Ac

Fig. 7

treated with aqueous acetic acid in the presence of potassium acetate, when, probably through acetoxonium ion (XII), 16 $\beta$ -acetoxymethylandrost-5-ene-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol diacetate (VIc) of known configuration resulted.

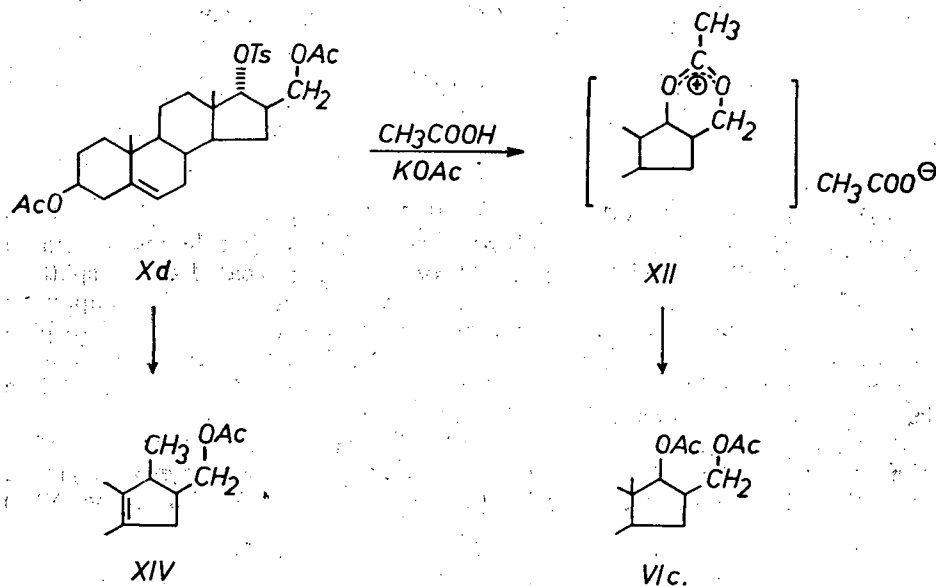


Fig. 8

Efforts were made to prepare also the fourth member, of the series of four isomeric 16-hydroxymethyl-17-hydroxyandrost-5-ene-3 $\beta$ -ol derivatives possible, three of which (VI, VII, X) have already been discussed in the foregoing.

Starting with 16 $\alpha$ -acetoxymethylandrost-5-en-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diol-3-acetate (VIIe) of

already proved configuration 3 $\beta$ -acetoxy-16 $\alpha$ -acetoxymethyl-17 $\beta$ -(*p*-toluenesulfonyloxy)androst-5-ene (VIIId) was prepared. The compound VIIId was subjected to acetolysis with aqueous acetic acid in the presence of potassium acetate. Under these conditions the 17 $\beta$ -*p*-toluenesulfonyl group was split with participation of the neighbouring 16 $\alpha$ -acetoxymethyl group, the process being characterizable by the symbol (AcO-6), to give the fourth isomer of 16 $\alpha$ ,17 $\alpha$  steric structure (XIc).

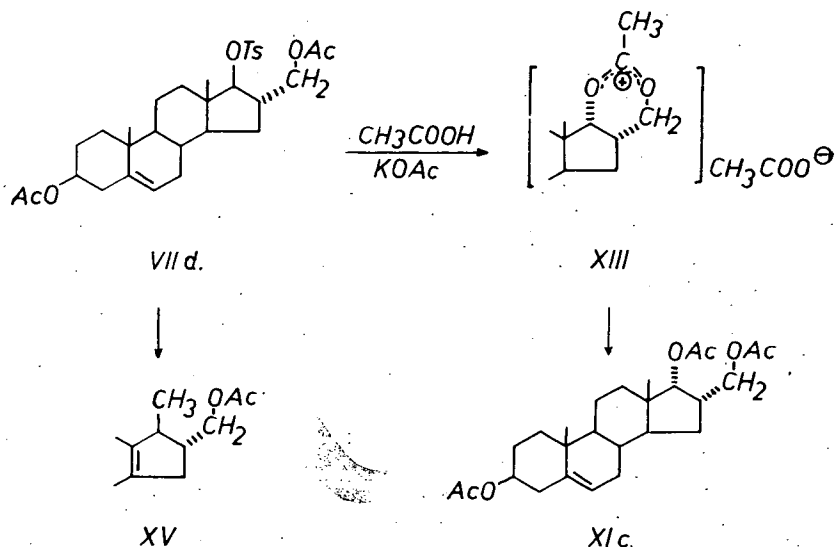


Fig. 9

In the case of 3 $\beta$ -acetoxy-16 $\beta$ -acetoxymethyl-17 $\alpha$ -(*p*-toluenesulfonyloxymethyl)-androst-5-ene (Xd) and 3 $\beta$ -acetoxy-16 $\alpha$ -acetoxymethyl-17 $\beta$ -(*p*-toluenesulfonyloxy)androst-5-ene (VIIId) the neighbouring acetoxy group participated in the splitting of the *p*-toluenesulfonyl group by means of an  $\text{S}_{\text{N}}1$  process. In both cases (compounds Xd and VIIId) WAGNER—MEERWEIN rearrangement, too, was experienced to proceed to a small extent, to give compounds XIV and XV. However, neighbouring group participation must have been the faster process, as the triacetate derivatives (Vic, XIc) were obtained as main products.

The WAGNER—MEERWEIN rearrangement became the predominant reaction in the case when the C-16 carbon atom did not bear the acetoxymethyl group. Thus in the solvolysis of 3 $\beta$ -acetoxy-17 $\beta$ -(*p*-toluenesulfonyloxy)androst-5-ene (XVI)

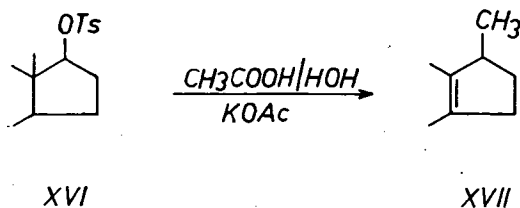


Fig. 10

the replacement of the C-17 *p*-toluenesulfonyl group did not occur at all and the rearrangement product (XVII) was obtained.

The triacetates of the isomeric 16-hydroxymethyl-17-hydroxyandrost-5-ene-3 $\beta$ -ols (VIc, XIc) underwent deacetylation and subsequent stereospecific acyl migration processes during chromatography on alkaline aluminium oxide column. Compounds VIIc and Xc underwent selective deacetylation to give 3,17-diacetates (VIIf, Xf).

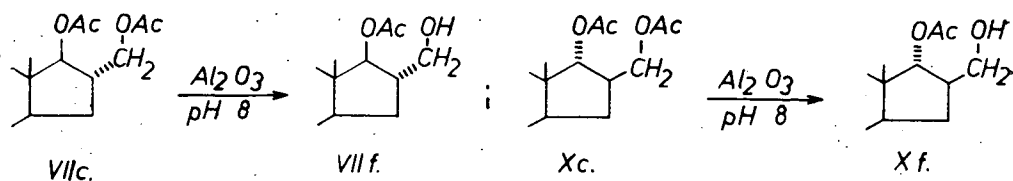


Fig. 11

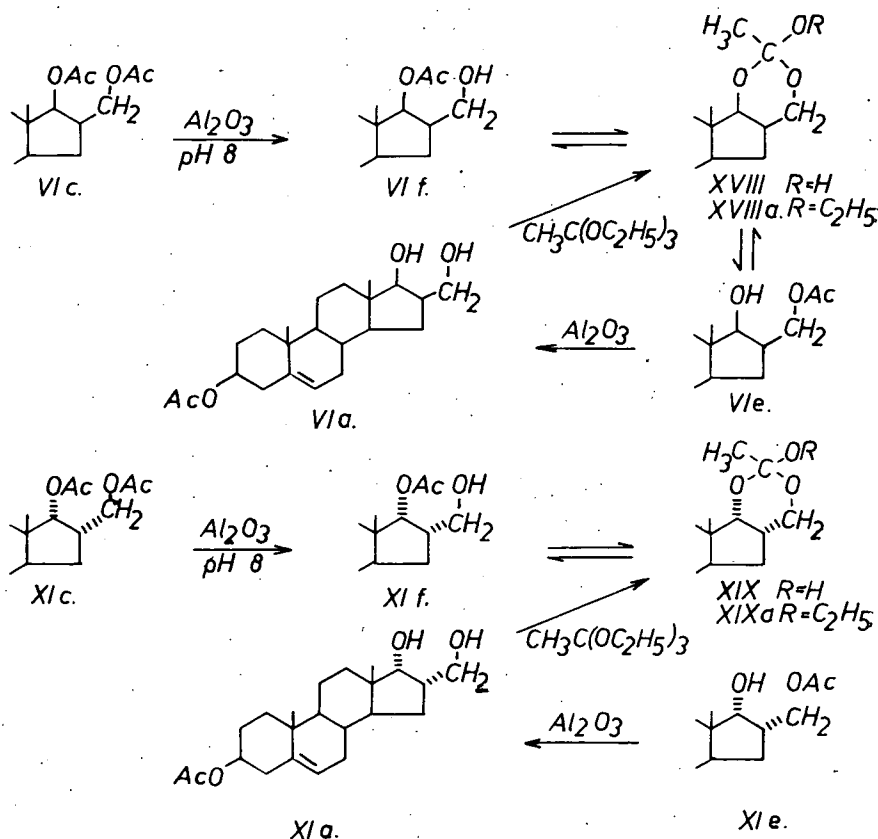


Fig. 12

In the case of the *cis* 16 $\beta$ ,17 $\beta$  (VIc) and 16 $\alpha$ ,17 $\alpha$  (XIc) isomers the removal of the acetyl group from the primary hydroxyl was followed by secondary acyl migration to the primary hydroxyl liberated in the preceding step and a further deacetylation at this site. Thus the reaction gave compounds VIa and XIa containing free hydroxyl groups at the ring D.

Cyclic ortho-acid derivatives (XVIII, XIX) were supposed to be the intermediary products of the acyl migration. Acidic and alkaline hydrolysis of cyclic orthoesters (XVIIIa, XIXa) obtained from XIa and VIa, respectively, and triethyl orthoacetate resulted in the above two pair of acetates (VIe, XIe, VIf, XIIf).

Beside the stereospecific acyl migration reaction occurring with the *cis* 16 $\beta$ ,17 $\beta$  (VIc) and 16 $\alpha$ ,17 $\alpha$  (XIc) isomers, as well as the absence of this reaction with the *trans* 16 $\alpha$ ,17 $\beta$  (VIIc) and 16 $\beta$ ,17 $\alpha$  (Xc) isomers, the following reaction was found to prove the configuration of these compounds: the mixed *p*-toluenesulfonate- acetate esters (VIb, XIb) transformed in aqueous alkaline medium by means of a neighbouring group participation characterizable by the general symbol ( $O^{(-)} - 4$ ) to cyclic oxetane derivatives (XX, XXI), while under the same conditions the *trans* 16 $\alpha$ ,17 $\beta$  (VIIb) and 16 $\beta$ ,17 $\alpha$  (Xb) isomers underwent hydrolysis [10].

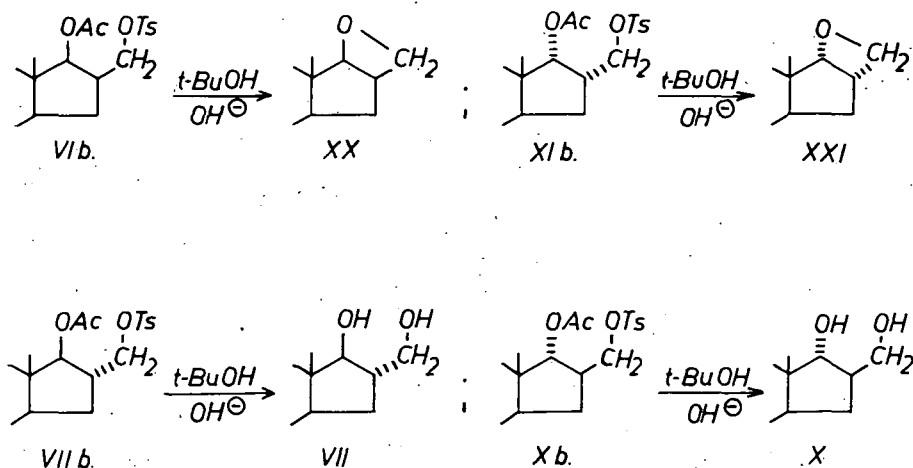


Fig. 13

With the four 16-hydroxymethyl-17-hydroxy isomers of proved steric structure in hand, we succeeded in elucidating the steric structure of some further 16-substituted steroids containing other substituents.

With the products of MANNICH reaction of 17-ketosteroids [12] it was experienced that reduction with sodium borohydride of the 16-piperidinomethyl hydrochloride derivative (XXII) gave two isomeric products (XXIII, XXIV). These were actually 16-isomers, as was proved by a transformation of the 16-tosyloxymethyl isomers (VIg, VIIg) which did not affect the center of asymmetry [14].

Since the isomerization may proceed in the ketone phase only, the isomerization in alkaline medium of various ketone bases of known steric structure originating from different reactions was examined [11]. It was found that the 16 $\beta$ -substituted

ketone (XXVI) obtained from the 16-methylene derivative (XXV) by addition of piperidine [13] undergoes isomerization to the corresponding 16 $\alpha$  derivative (XXVII), while the reverse reaction could not be induced.

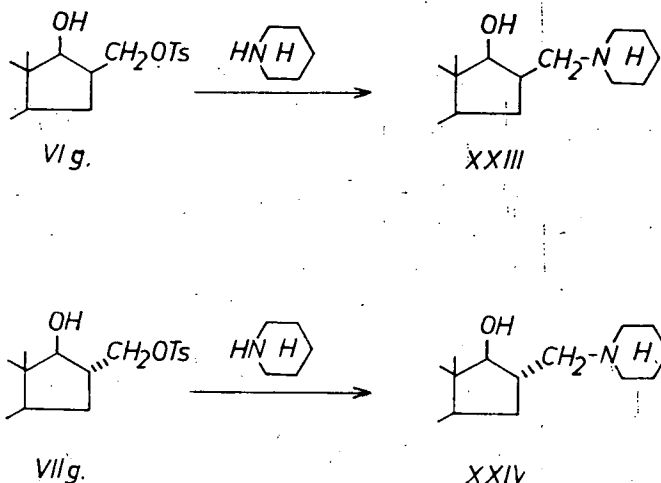


Fig. 14

The ketone base (XXVII) isolated from the product of the MANNICH reaction contains a 16 $\alpha$ -substituent [13]. Since it is incapable of isomerization, the 16 $\beta$ -isomer can appear in the reduction of the MANNICH salts only if it was present originally in the mixture, that is to say the MANNICH reaction of 17-ketosteroids is not a stereo-

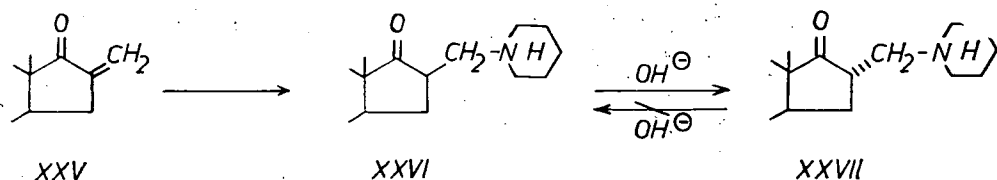


Fig. 15

selective process, but it affords a mixture of isomers, of which the 16 $\beta$ -derivative transforms *via* a stereospecific isomerization to the corresponding 16 $\alpha$  derivative during the alkaline workup of the reaction mixture.

In the following a survey is given of our results in the field of pregnane derivatives.

As it is known from literature, several effective 16-substituted pregnane derivatives have been prepared and described. Therefore we examined the transformation of 3 $\beta$ -acetoxy-pregna-5,16-dien-20-one (XXVIII) available from diosgenine or solasodine by degradation to various 16-substituted pregnane derivatives. Particular attention was given to examining the addition of hydrogen cyanide to the C<sub>16</sub>—C<sub>17</sub> double bond as well as to the stereochemistry of the resulting 16-nitrile

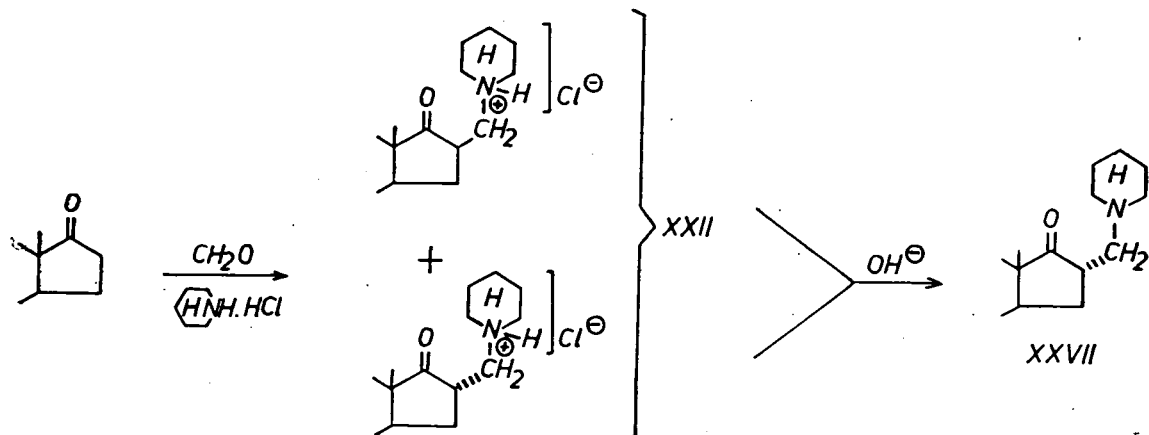


Fig. 16

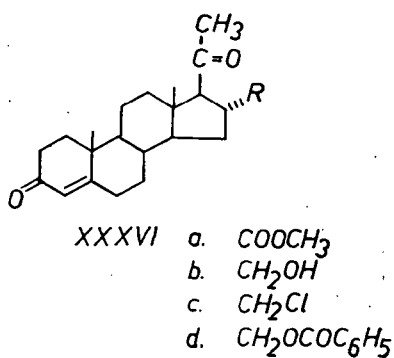
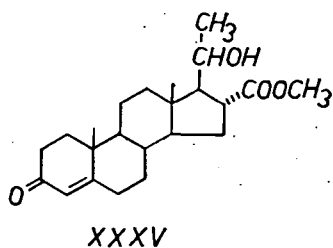
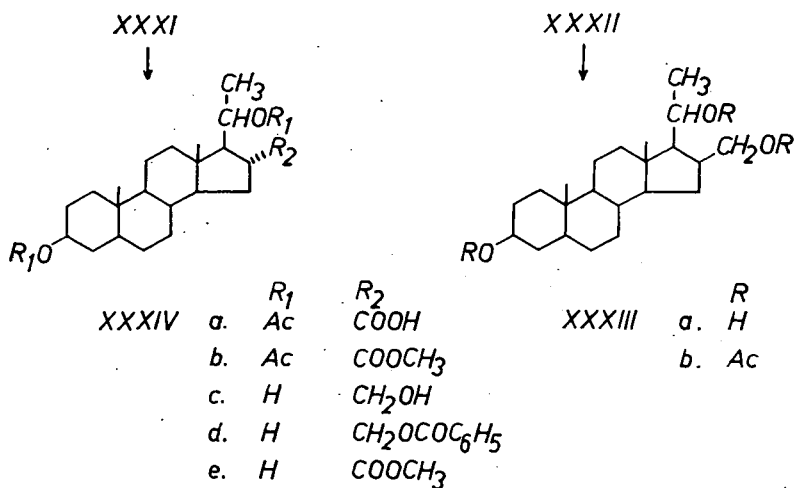


Fig. 17



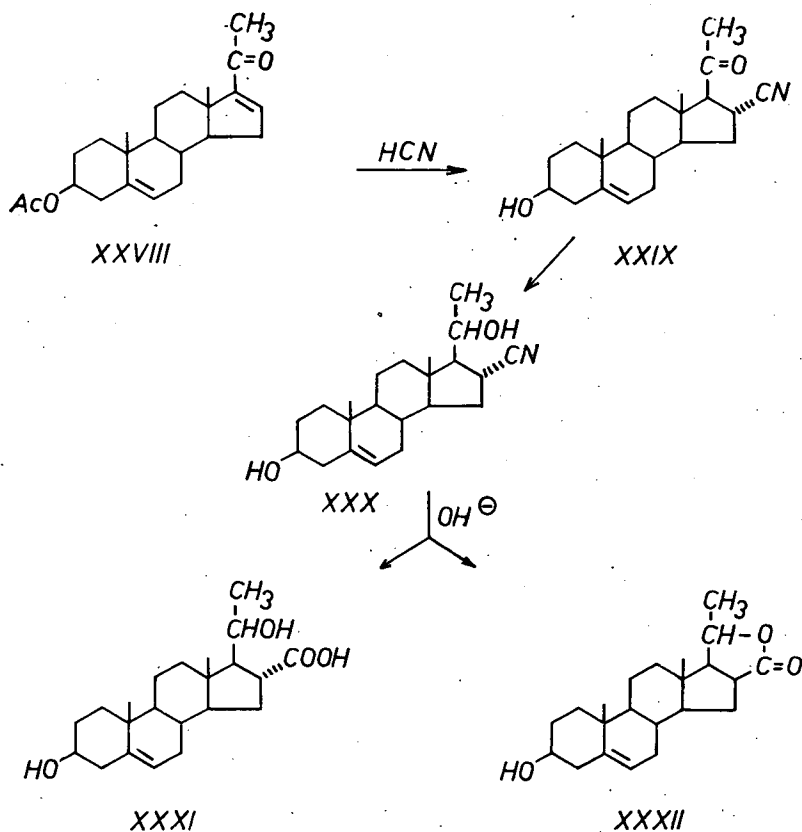


Fig. 17

and the products available therefrom by alkaline hydrolysis [15—30]. 3 $\beta$ -Hydroxy-16 $\alpha$ -cyanopregn-5-en-20-one (**XXIX**) was prepared by the method of ROMO [15], MAZUR and CELLA [17]. The compound (**XXX**) was reduced and subjected to alkaline hydrolysis to give two isomeric 16-carboxylic acids, one of them in form of a lactone (**XXXI**, **XXXII**), respectively. From these the 16-hydroxymethyl, acetoxymethyl, benzoyloxymethyl, chloromethyl and methoxycarbonyl derivatives of pregnenediol, pregnenolone and progesterone (**XXXIII**—**XXXVI**), respectively, were prepared [31].

In addition, in order to obtain various 6,16-disubstituted pregnane derivatives a number of 5,6- and 16,17-epoxides were synthesized (**XXXVII**—**XLIII**) and their steric structure examined [32].

Experiments on dehydrogenation of pregnane derivatives by means of various quinones were also made. Depending on the steroid molecule, the quinone reagent, and the experimental conditions, the reaction gave different unsaturated compounds (**XLIV**—**XLIX**) [33].

A procedure was elaborated for the transformation of solasodine (**XLIXa**) by epoxidation (L) of the diacetate (**XLIXb**), followed by ring-opening with hydro-

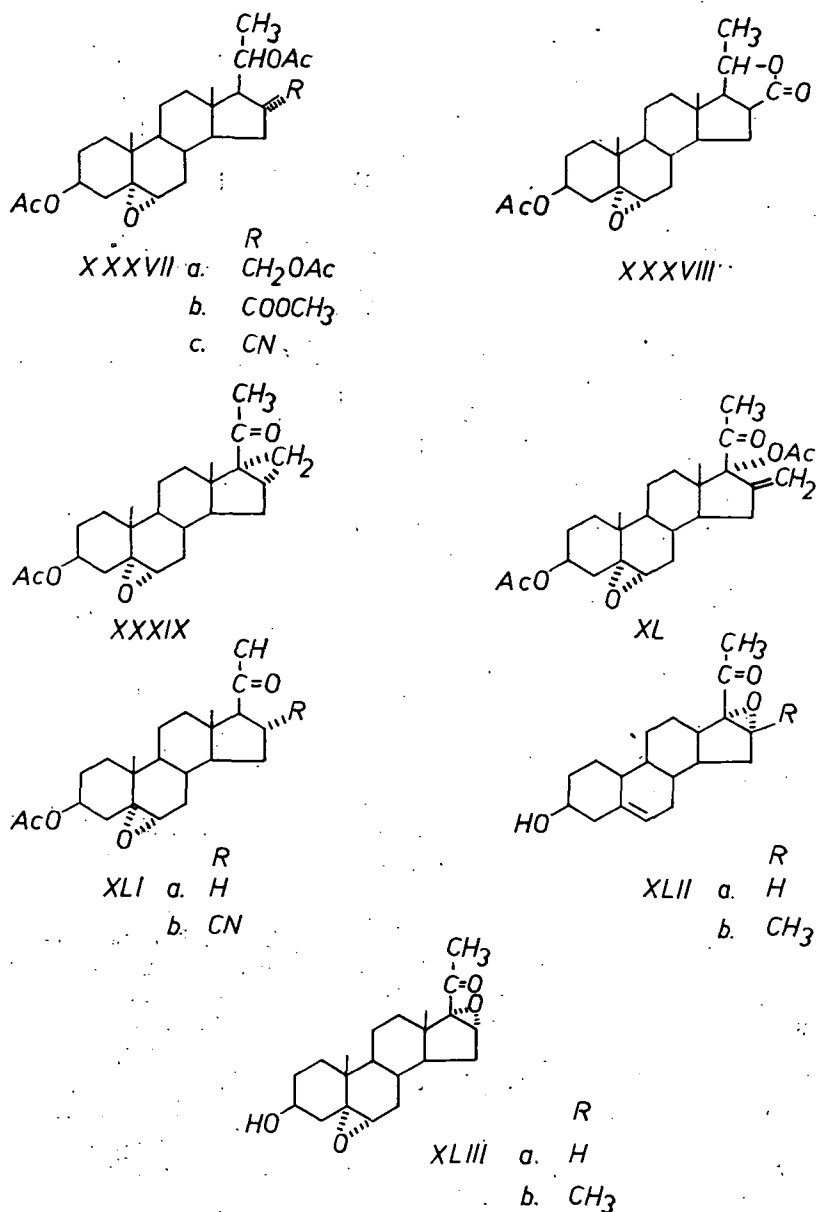


Fig. 18

chloric acid and oxidation of the side-chain by known method. This way  $3\beta$ -acetoxy-6-chloropregna-5,16-dien-20-one (LII) was obtained [34].

In the foregoing we have reported the alkaline hydrolysis of  $3\beta,20\beta$ -dihydroxy-16 $\alpha$ -cyanopregn-5-ene (XXX), which gave 16 $\alpha$ -carboxylic acid (XXXI) and 16 $\beta$ -

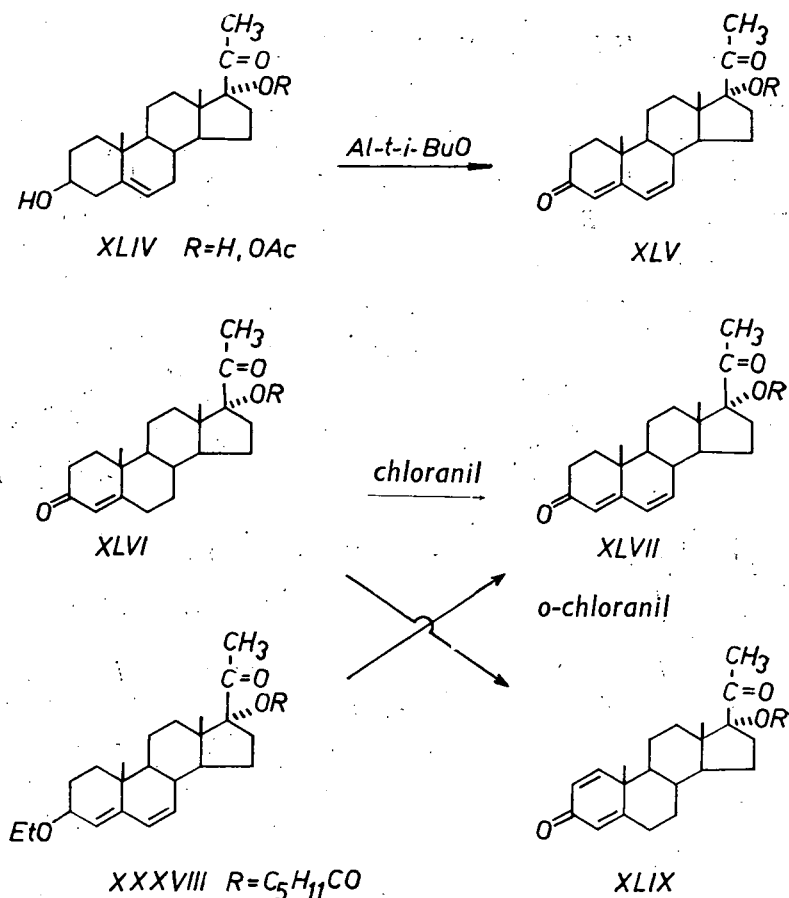


Fig. 19

lactone (XXXII). Several publications deal with the isomerization [15—31, 37, 38] and since our further investigations required a knowledge of the stereochemistry of the reaction proceeding at ring D of pregnane derivatives, a thorough examination of the problems was undertaken [34 — 36, 39].

We pointed out that the isomerization occurred during the alkaline hydrolysis of the nitrile (XXX) in a phase of the hydrolysis, when the molecule still contains nitrogen, as the end-products do not interconvert into one another under alkaline conditions.

One of the intermediary products of the reaction, a 16 $\alpha$ -carboxamide (LIII) could be isolated and its structure was proved by synthesis. The hydrolysis of this carboxamide afforded the same products as that of the parent nitrile (XXX).

On the contrary, hydrolysis of the 20-ketonitrile (XXIX) gave the 17 $\alpha$  (*iso*)-pregnane derivative (LIV) [17]. Starting with this compound the isomeric 16 $\beta$ -

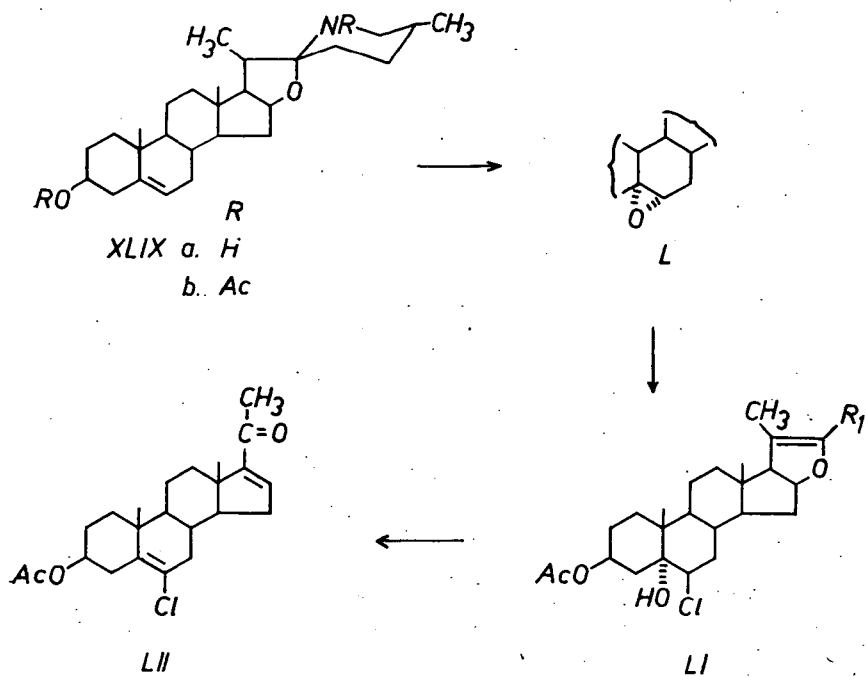


Fig. 20

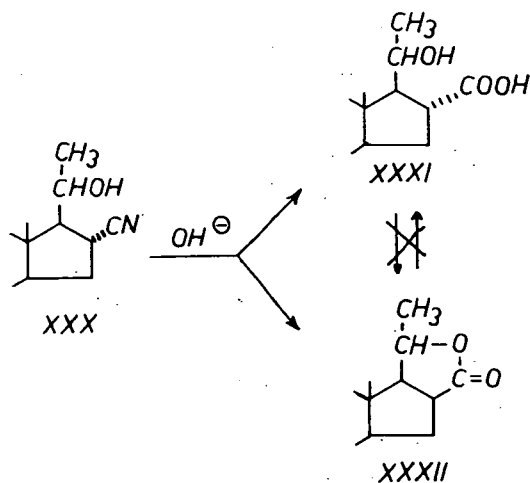


Fig. 21

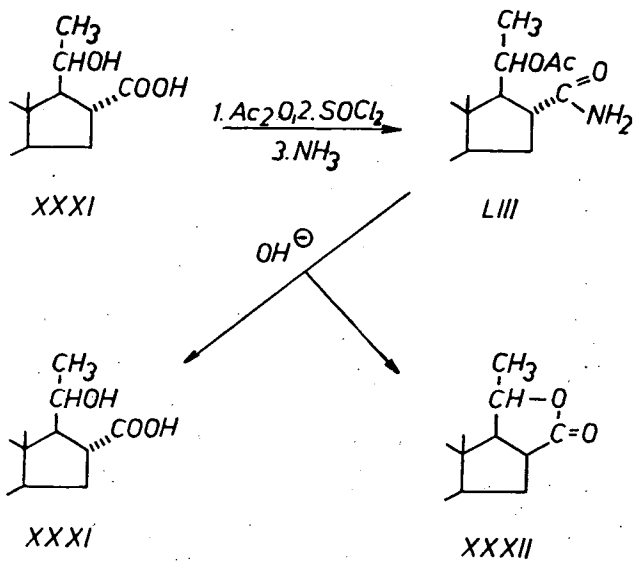


Fig. 22

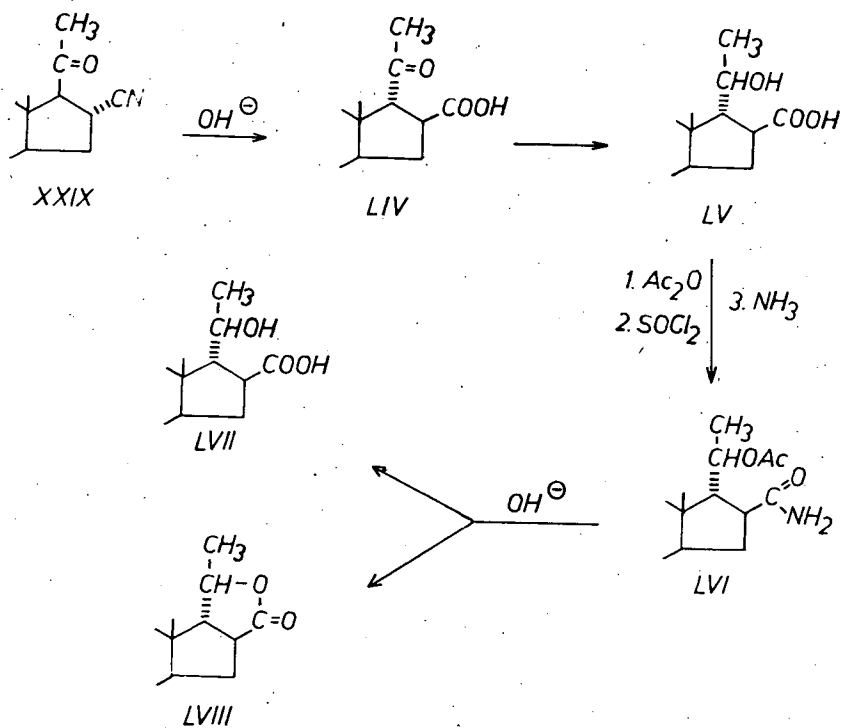


Fig. 23

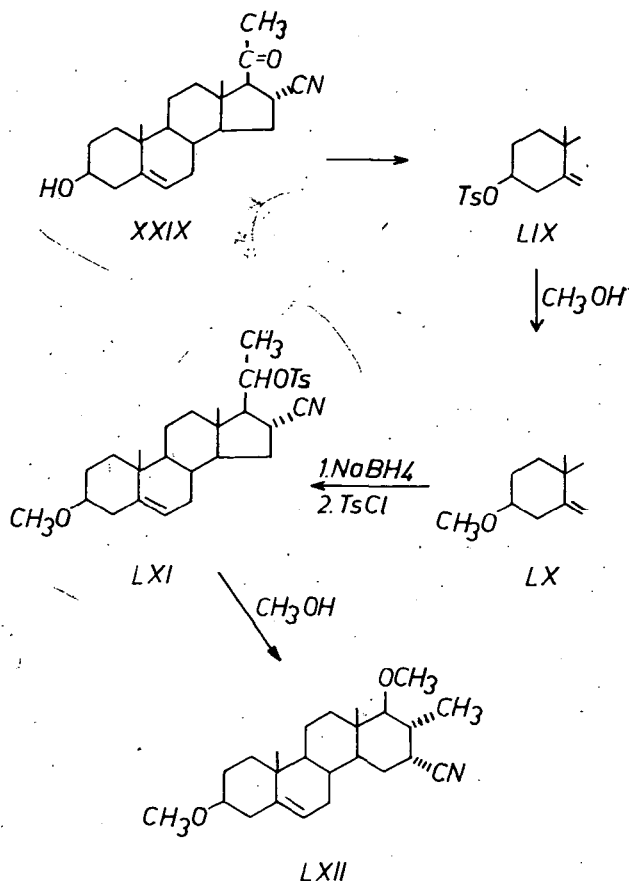


Fig. 24

carboxamide (LVI) could be synthesized, which similarly to the 16 $\alpha$ -epimer gave two products (LVII, LVIII) on alkaline hydrolysis.

Since the 20-ketonitrile (XXIX) transforms rapidly to the 17 $\alpha$ -derivative without isomerization at the C<sub>16</sub> carbon atom, the 20-ol affords two isomeric products (XXX, XXXI) at a slower rate, moreover the amide acetate of the 17 $\alpha$ -20-ol (LVI), too, undergoes isomerization on alkaline hydrolysis to give two products (LVII, LVIII), the conclusion was drawn that the C<sub>20</sub>-hydroxyl group affects the reaction by means of neighbouring group participation. In order to screen the effect, attempts were made to prepare the 20-methoxy-nitrile and to examine its hydrolysis. Starting with the 3-tosyloxy derivative (LIX) the 3-methoxy compound (LX) was obtained by methanolysis. Reduction and subsequent tosylation afforded the 3-methoxy-20-tosyloxy derivative (LXI), which, treated with methanol, resulted however, in the D-homoderivative (LXII), probably *via* a WAGNER—MEERWEIN rearrangement.

In another approach to the synthesis of the 20-methoxy derivative (LXII), the reduced 3-methoxy derivative (LXa) was treated with diazomethane in the presence

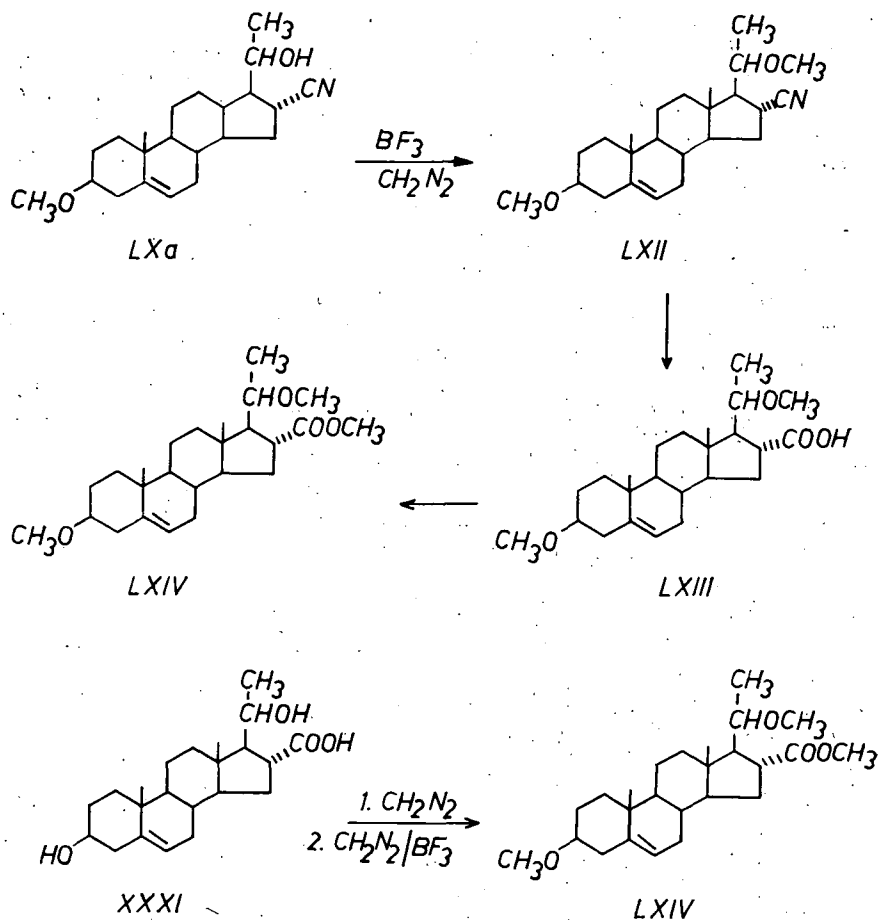


Fig. 25

of boron trifluoride, according to KASAL [40] and thus the 3,20-dimethoxy derivative (LXII) was obtained. Alkaline hydrolysis of the latter gave, after a long reaction time, a carboxylic acid (LXIII) only, the identification of this compound by synthesis in form of the methyl ester (LXIV) is in progress.

\*\*\*

The authors are thankful to the Chemical Works Gedeon Richter Ltd., Budapest, for financial support of this work.

#### References

- [1] Weisz-Vincze, I., Ö. K. J. Kovács, Á. Deák: *Eur. J. Steroids* **2**, 139 (1967).
- [2] Weisz-Vincze, I., Ö. K. J. Kovács, L. Dömök, Á. Rauscher: *Eur. J. Steroids* **2**, 157 (1967).
- [3] Schneider, Gy., I. Weisz-Vincze, L. K. Láng: Conference of the Hungarian Chemical Society: Pécs, August 23—26, 1967; Abstracts, p. 135.

- [4] Corbellini, A., G. Gerali, G. Sportoletti, G. Torti: *Il Farmaco* **22**, 698 (1967).
- [5] a) Schaub, R. E., H. M. Kissman, M. J. Weiss: *J. Org. Chem.* **29**, 2775 (1964); b) Allen, G. R., M. J. Weiss: *J. Org. Chem.* **27**, 4681 (1962); c) Ellis, B., D. Patel, V. Petrow: *J. Chem. Soc.* **1958**, 800; d) Knox, L. H.: *U. S. P.* 3,088,954 (1963); *C. A.* **59**, 11613 g (1963).
- [6] a) Biggerstaff, W. R., T. F. Gallagher: *J. Org. Chem.* **22**, 1220 (1957); b) Fishman, J., W. R., Biggerstaff: *J. Org. Chem.* **23**, 1190 (1958); c) Fajkoš, J.: *Collection* **20**, 312 (1955).
- [7] a) Kovács, Ö. K. J., Gy. Schneider, L. K. Láng: *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 374; b) Kovács, Ö. K. J., Gy. Schneider, L. K. Láng, J. Apjok: *Tetrahedron* **23**, 4181 (1967); c) Schneider, Gy., Ö. K. J. Kovács: *Chem. Comm.* **1965**, 202; d) Schneider, Gy., L. K. Láng: *Chem. Comm.* **1967**, 13.
- [8] Ruzička, L., V. Prelog, J. Battegay: *Helv. Chim. Acta* **31**, 1296 (1948).
- [9] Schneider, Gy., I. Weisz-Vincze: *Kémiai Közlemények* **31**, 383 (1969).
- [10] Schneider, Gy., I. Weisz-Vincze: *Chem. Comm.* **1968**, 1030.
- [11] Weisz-Vincze, I., Gy. Schneider: Internationales Symposium über Konstitution und Reaktionsfähigkeit organischer Verbindungen. Sofia, 1966. Referate, p. 68.
- [12] Julian, P. L., E. W. Meyer, H. C. Printy: *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 3873 (1948).
- [13] Brückner, K., K. Irmscher, F. Werder, K. H. Bork, H. Metz: *Chem. Ber.* **94**, 2897 (1961).
- [14] Weisz-Vincze, I., Gy. Schneider: II. Polish National Steroid Conference. Szklarska Poręba, 1967. Abstracts, p. 5.
- [15] Romo, J.: *Tetrahedron* **3**, 37 (1958).
- [16] Ellis, B., V. Petrov, D. Wedlake: *J. Chem. Soc.* **1958**, 3748.
- [17] Mazur, R. J., J. A. Cella: *Tetrahedron* **7**, 130 (1959).
- [18] Struck, W. A., R. L. Houtman: *J. Org. Chem.* **26**, 3883 (1961).
- [19] Bzal, P. F., J. E. Pike: *J. Org. Chem.* **76**, 3887 (1961).
- [20] Crabbé, P., J. Romo: *Chem. and Ind.* **1962**, 408.
- [21] Crabbé, P., J. Romo: *Ciencia Mexico* **22**, 29 (1962).
- [22] Heller, M., S. M. Stolar, S. Bernstein: *J. Org. Chem.* **27**, 2673 (1962).
- [23] Crabbé, P., L. M. Guerrero, J. Romo, F. Sánchez-Viesca: *Tetrahedron* **19**, 25 (1963).
- [24] Crabbé, P.: *Tetrahedron* **19**, 51 (1963).
- [25] Crabbé, P., M. Pérez, G. Vera: *Canad. J. Chem.* **41**, 156 (1963).
- [26] Woroch, E. L.: *J. Org. Chem.* **18**, 855 (1963).
- [27] Crabbé, P., J. Romo: *Bull. Soc. Chim. Belg.* **72**, 208 (1963).
- [28] Crabbé, P., J. Romo, L. Rodriguez-Hahn: *Bull. Soc. Chim. France* **1963**, 2675.
- [29] Cross, A. D., P. Crabbé: *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 1221 (1963).
- [30] Romo, J., L. Rodriguez-Hahn, P. Joseph-Nathan, M. Martinez, P. Crabbé: *Bull. Soc. Chim. France* **1963**, 1276.
- [31] Kovács, Ö., M. Halmos, J. Szabó: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **48**, 129 (1966).
- [32] Halmos, M., J. Szabó, A. Zoltai: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **12**, 63 (1966).
- [33] Halmos, M., J. Szabó, Ö. Kovács: *Acta Phys. et Chem. Szeged* **11**, 99 (1965).
- [34] Halmos, M., É. Pusztay: *Steroids* **7**, 195 (1966).
- [35] Halmos, M., Ö. Kovács: Winkler-Centenary. Budapest, March 22—27, 1963.
- [36] Kovács, Ö., M. Halmos: XIXth International Congress of Pure and Applied Chemistry. London, 10—17th July, 1963. Abstracts A, p. 342.
- [37] Crabbé, P.: *Ingr. Chimiste* **44**, 145 (1962).
- [38] Crabbé, P., F. McCapra, F. Comer, A. Scott: *Tetrahedron*, **20**, 2455 (1964).
- [39] Halmos, M., J. Szabó, K. Kovács: Conference of the Hungarian Chemical Society. Szeged, August 21—23, 1969. Abstracts, p. 78.
- [40] Kasal, A., O. Linet: *Collection* **34**, 3479 (1969).

### СТЕРОИДЫ XIII

#### Стероиды, Замещенные в Позиции 16

И. Вейс-Винце, Г. Шнейдер, М. Халмош, Й. А. Сабо, К. Ковач

Авторы дали краткий обзор о своих результатах, которых достигли в последних годах в области синтеза и исследования 16-замещенных стероидов в ряде андростана, эстрогена и прегнана.



## STEROIDS. XIV\*

### Preparation of Steroid Sulphate Salts

By

M. MARIÁN, B. MATKOVICS and SZ. J. VARGHA

Institute of Animal Physiology, Biochemical Research Group,  
Attila József University, Szeged

(Received December 31, 1970)

Pyridinium and sodium salts of dehydroepiandrosterone, testosterone, oestrone,  $17\alpha$ -hydroxy- $11\beta$ -deoxycorticosterone-21- and cortisol-21-sulphates have been prepared. In all cases sodium salts have been isolated after the decomposition of pyridinium salts.

The steroid sulphates play an important role in the living organism, in the metabolism of steroid compounds. Starting from this fact, a selective method has been developed for the preparation of sulphate esters in the mentioned groups which contained one or sometimes more hydroxyl-groups on different carbon atoms. Steroid sulphate ester salts differ from their starting compounds in their water-solubility.

A considerable part of steroid alcohols in animal tissues metabolize in their sulphuric acid ester forms. Practically they are potassium, sodium, etc. salts of sulphuric acid esters.

In the biosynthesis of sulphuric acid esters *in vivo* the adenosine-3',5'-diphosphate-5'-sulphonic acid anhydride ("active sulphate" [17]) and — according to more recent conceptions — the ascorbic acid-3-sulphate [2] in the adrenal gland take part.

Several suitable chemical methods for the synthesis of sulphates are known. If a steroid sulphonic acid salt or sulphates are to be prepared, then according to one of the following methods: *a*) the sterols are brought into reaction in pyridine with pyridine sulphate in the presence of acetic acid anhydride [3], or *b*) dicyclohexylcarbodiimide and sulphuric acid (dissolved in dimethylformamide) are added to the dimethylformamide solution of the steroids [4]. *c*) A further possibility of the preparation of a sterol sulphonic acid ester consists in the reaction of a sterol with a triethyl-amine solution of sulphur trioxide. In this case a sterol sulphonic acid-triethyl-ammonium salt can be separated [5]. *d*) The most frequently used method is briefly the following: the sterols are mixed with chlorosulphonic acid or pyridine sulphur trioxide in pyridine solution and the formed salt (pyridinium sulphate salt of the sterol) is isolated [6]. The reaction takes place at room temperature or in

\* Part XIII.: I. WEISZ-VINCZE, GY. SCHNEIDER, M. HALMOS, J. A. SZABÓ and K. KOVÁCS: *Acta Phys. et Chem. Szeged* 17, 67 (1971).

benzene solution at 50–60 °C [7–10]. The isolated pyridinium salt can be converted into other sulphate salts or sulphates [4, 6, 8].

If a sterol has more than one hydroxyl group, these react at different rates, thus, the mentioned methods can be used for selective sulphuration, varying the reaction time and the circumstances.

In the course of our experiments, different methods were examined and compared concerning their applicability for our mentioned purposes. The most suitable experimental methods are described below.

### Experimental

Melting points were measured by a Boetius "Mikroheiztisch". The given values are uncorrected (see Experimental part of [11, 12]).

$[\alpha]_D$  values were determined at 20 °C, in the given solvent and concentration.

IR spectra were measured with a Unicam SP 200 Spectrophotometer.

For thin layer chromatography (TLC), in general, silicagel G (Reanal) adsorbent was applied in a layer thickness of 0.25 mm, the solvent system applied was the organic phase of a 9:1 mixture of *n*-butanol and water. The spots on the dried TLC plates were developed by 25% sulphuric acid.

The general principle of the method applied for the synthesis of steroid-sulphates was the following: Sulphur trioxide-pyridinium salt was prepared by a reaction of pyridine and chlorosulphonic acid and a pyridine solution of sterol was added. The steroid-sulphate-pyridinium salts obtained were isolated and transformed by sodium sulphate solution to their sodium salts. The salt, isolated by petroleum ether precipitation was recrystallized. The method described above can be generally used in practice for preparing different sterols, in some cases, of course, with slight modifications.

#### *Dehydroepiandrosterone-3 $\beta$ -sulphonic acid pyridinium salt (I)*

0.3 ml chlorosulphonic acid was added dropwise to 5 ml pyridine by cooling the solution with ice and 1 g dehydroepiandrosterone dissolved in 20 ml pyridine was slowly added to the mixture. Then the mixture was allowed to stand at room temperature for about 45 minutes. The salt was precipitated by the addition of petroleum ether (if the substance did not precipitate sufficiently, it was stored in a refrigerator for a night). The precipitate was filtered and washed with petroleum ether, then dissolved in 20 ml chloroform to remove the pyridine-sulphuric trioxide contaminations which are not soluble in chloroform. From the chloroform solution the salt was precipitated again by addition of petroleum ether. The yield was good (95%). If necessary, the substance can be further purified by dissolving in chloroform and precipitating with petroleum ether. M.p.: 130–132 °C;  $[\alpha]_D = +140^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1.0$ ; methanol); M: 447.51. Anal.: Calc.:  $C_{24}H_{33}O_5NS$  C 63.34 H 7.42 N 3.12 S 7.15; Found: C 63.39 H 7.46 N 3.25 S 7.20.  $\nu_{\max}^{KBr}$  3400, 3100 (OH; C:C), 1725 (C:O), 1640 (C:C; C:N), 1200, 1060 (O.SO<sub>2</sub>O) cm<sup>-1</sup>.

*Dehydroepiandrosterone-3 $\beta$ -sulphonic acid sodium salt (II)*

1 g of I was suspended in 10 ml saturated  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution and the pH of the solution was slowly raised to 7.5 by addition of  $\text{NaHCO}_3$  while the substance slowly dissolved. The solution was allowed to stand about 2 hours at room temperature. Meanwhile the sodium salt precipitated. The precipitate was filtered and washed with a small amount of water and then with petroleum ether. The salt was recrystallized several times from petroleum ether. The yield was 95–98%. M.p.: 170–171 °C;  $[\alpha]_D^{25} = +140^\circ \pm 2^\circ$  ( $c=1.0$ ; methanol); M: 390.14. (Lit. m.p.: 219–33 °C for the K-salt [14]). Anal.: Calc.:  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{SNa}$  C 58.50 H 6.97 S 8.23; Found: C 58.55 H 7.02 S 8.30.  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  3500 (OH), 1730 (C=O), 1630 (C=C), 1250, 1220, 1070 (O.SO<sub>2</sub>.O)  $\text{cm}^{-1}$ .

*Testosterone-17 $\beta$ -sulphonic acid pyridinium salt (III)*

Prepared in the same way as I. M.p.: 138–40 °C;  $[\alpha]_D^{25} = +200^\circ \pm 2^\circ$  ( $c=1.0$ ; methanol); M: 447.5. Anal.: Calc.:  $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{NS}$  C 64.34 H 7.42 N 3.12 S 7.15; Found: C 64.30 H 7.47 N 3.30 S 7.25.  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  3500, 3350, 3200, 3050 (OH; C:N; C:C), 1650, 1630, 1600 (C:C.C:O), 1270, 1230, 1060 (O.SO<sub>2</sub>.O)  $\text{cm}^{-1}$ .

*Testosterone-17 $\beta$ -sulphonic acid sodium salt (IV)*

1 g of III was dissolved in 10 ml distilled water, and after adding 1 g  $\text{NaHCO}_3$  to the solution, allowed to stand at room temperature for two hours; then it was dried in a vacuum exsiccator, over  $\text{P}_2\text{O}_5$ , until the solvent disappeared. The dry residue was dissolved in 25 ml anhydrous methanol, filtered and dried and recrystallized from methanol-ether several times. The yield was about 80%, m.p.: 365–70 °C;  $[\alpha]_D^{25} = +40^\circ \pm 2^\circ$  ( $c=1.0$ ; methanol); M: 390.4. Anal.: Calc.:  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{SNa}$  C 58.50 H 6.97 S 8.23; Found: C 58.45 H 7.01 S 8.30.  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  3600, 3500 (OH; C:C), 1650 (C:O), 1260, 1080, 1010 (O.SO<sub>2</sub>.O)  $\text{cm}^{-1}$ .

*Oestrone-3-sulphonic acid pyridinium salt (V)*

The procedure is the same as described in the case of I. Thus sulphonic acid pyridinium salt could be isolated with a yield of about 80–85%. M.p.: 198 °C;  $[\alpha]_D^{25} = -41^\circ \pm 2^\circ$  ( $c=0.5$ ; methanol); M: 429.46. Anal.: Calc.:  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{NS}$  C 64.38 H 6.34 N 3.26 S 7.47; Found: C 64.42 H 6.38 N 3.34 S 7.49.  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  3350, 3050 (OH; C:C; C:N), 1710, 1630, 1610 (C:O; C:C), 1290, 1250, 1060 (O.SO<sub>2</sub>.O)  $\text{cm}^{-1}$ .

*Oestrone-3-sulphonic acid sodium salt (VI)*

Starting from 1 g of V the same method as described in detail for II was used. The substance can be separated with a yield of about 80%. After recrystallization from methanol-ether, the m.p. of VI was 230 °C. M: 372.36 (Lit. m.p.: 229–31 °C [3]). Anal.: Calc.:  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{SNa}$  C 58.11 H 5.68 S 8.62; Found: C 58.15 H 5.72 S 8.70.  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  3450 (OH), 1710, 1615 (C:O; C:C), 1200, 1110 (O.SO<sub>2</sub>.O)  $\text{cm}^{-1}$ .

*17 $\alpha$ -Hydroxy-11-deoxy-corticosterone-21-sulphonic acid pyridinium salt (VII) (REICHSTEIN S 21-sulphonic acid pyridinium salt)*

Prepared in the way described for I; however in this case the purification in chloroform was uneffective because the by-products are also soluble. The yield is about 70%; m.p.: 191–96 °C; M: 505.55. Anal.: Calc.:  $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{O}_7\text{NS}$  C 61.71

H 6.97 N 2.76 S 6.34; Found: C 61.75 H 7.01 N 2.82 S 6.44.  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  3400, 3350, 3050 (OH; C:C; C:N), 1710, 1650, 1630, 1600 (C:C.C:O), 1280, 1200, 1030 (O.SO<sub>2</sub>.O) cm<sup>-1</sup>.

*17 $\alpha$ -Hydroxy-11-deoxy-corticosterone-21-sulphonic acid sodium salt (VIII) (REICHSTEIN S 21-sulphonic acid sodium salt)*

1 g of the pyridinium salt VII was dissolved in 20 ml saturated aqueous sodium sulphate solution and the pH was adjusted to 7.5 with crystalline sodium hydrocarbonate. The solution was allowed to stand at room temperature for two or three hours. The precipitate was centrifugated and dissolved in dry methanol. The solution was filtered and evaporated. The isolated substance was dissolved again in 30 ml methanol and precipitated with about 60 ml dry ether under cooling with ice. By repeating the fractionated precipitation, a substance of high purity could be obtained. Yield: 85–87%; m.p.: 188–190 °C;  $[\alpha]_D^{25} = +223^\circ \pm 2^\circ$  (c=1.0; methanol); M: 448.45. Anal.: Calc.: C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>O<sub>7</sub>SNa C 56.29 H 6.52 S 7.15; Found: C 56.32 H 6.57 S 7.25  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  3400 (OH), 1710, 1650 (C:C.C:O), 1270, 1240, 1040 (O.SO<sub>2</sub>.O) cm<sup>-1</sup>.

It may occur that during the purification the sodium salt does not precipitate and, instead, an organic layer separates. This layer dried in vacuum exsiccator, as described earlier, can be purified by dissolving in methanol and precipitating by ether.

*Cortisol-21-sulphonic acid pyridinium salt (IX)*

The preparation of IX was also the same as described for I. The yield was about 70%; m.p.: 132–34 °C; M: 522.55. Anal.: Calc.: C<sub>26</sub>H<sub>35</sub>O<sub>8</sub>NS C 59.70 H 6.74 N 2.68 S 6.12; Found: C 59.72 H 6.76 N 2.70 S 6.22.  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  3450, 3050 (OH; C:C), 1700, 1640, 1610 (C:O; C:C.C:O), 1240, 1050, 1040 (O.SO<sub>2</sub>.O) cm<sup>-1</sup>.

*Cortisol-21-sulphonic acid sodium salt (X)*

1 g of IX was dissolved in 10 ml distilled water and 1 g sodium hydrocarbonate was added. The solution was evaporated in a vacuum exsiccator and the residue purified, as described previously, by dissolution in methanol and precipitation with ether. After repeated recrystallization the yield was about 90% (m.p.: 180–85 °C;  $[\alpha]_D^{25} = -200^\circ \pm 2^\circ$  (c=1.0; methanol); M: 463.45. Anal.: Calc.: C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>O<sub>8</sub>SNa C 54.31 H 6.90 S 6.89; Found: C 54.36 H 6.92 S 6.70.  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  3450 (OH), 1710, 1660 (C:C.C:O), 1270, 1240, 1040 (O.SO<sub>2</sub>.O) cm<sup>-1</sup>.

### Discussion

The methods detailed above are partly based on modifications of known methods and partly are newly developed procedures for the preparation and isolation of different sterol-sulphonic acid sodium salts. In every case, the sterol-sulphonic acid sodium salts were isolated, the sulphates being rather labile and decomposing easily. Most of the sterol-sulphonic acid salts described in the Experimental part have not been described as yet, or are known in the form of other salts. All sterol-sulphonic acid salts are very easily soluble in water, therefore they are very suitable materials for different incubation purposes (incubation with different tissue homogenizates). It is very easy to isolate and hydrolyse the sterols from the sulphonic acid sodium

salts after incubation. The method of hydrolysis was the following: 50 ml of the sodium salt was dissolved in 2 N sulphuric acid and extracted with about 60—100 ml ethyl acetate and 150—200 ml ether. (Before extraction the ether was saturated with water). The collected ethyl acetate and ether was dried by sodium sulphate, filtered and evaporated. The dry residue was suitable for identification.

It is known from literature [7] that in the case of REICHSTEIN S and cortisonly the 21-hydroxy group reacts with chlorosulphonic acid under the conditions described.

\* \* \*

The authors express their gratitude to the staff of the Microanalytical Laboratory of the Institute of Organic Chemistry, Attila József University Szeged, for the analyses and to the Gedeon Richter Pharmaceutical Works (Budapest) for the starting material supplied.

#### References

- [1] Nose, Y., F. Lipmann: *J. Biol. Chem.* **233**, 1348 (1958).
- [2] Chu, T. M., W. R. Jr. Slounwhite: *Steroids* **12**, 311 (1968).
- [3] Levitz, M.: *Steroids* **1**, 177 (1963).
- [4] Mumma, R. O., C. P. Hoiberg, W. W. Weber II,: *Steroids* **14**, 67 (1969).
- [5] Dussa, J. P., J. P. Joseph, S. Bernstein: *Steroids* **12**, 49 (1968).
- [6] Sobel, A. E., P. E. Spoerri: *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1259 (1941).
- [7] Kornel, L., J. W. Kleber, J. W. Conine: *Steroids* **4**, 67 (1964).
- [8] Baulieu, E. E., R. Emiliozzi: *Bull. Soc. Chim. Biol.* **44**, 823 (1962).
- [9] Butenandt, A., H. Hofstetter: *Z. Physiol. Chim.* **259**, 222 (1939).
- [10] Kirdani, R. Y.: *Steroids* **6**, 845 (1965).
- [11] Matkovics, B., Gy. Göndös, *Zs. Tegyey: Magy. Kém. Foly.* **72**, 303 (1966).
- [12] Matkovics, B., *Zs. Tegyey, M. Resch, F. Sirokmán, E. Boga: Acta Chim. Hung.* **66**, 333 (1970).
- [13] Marián, M.: *Anal. Biochem.* (in press).
- [14] Burstein, S., S. Lieberman: *J. Biol. Chem.* **233**, 331 (1958).

#### СТЕРОИДЫ XIV

Получение Солей Сульфатов Стероидов

М. Мариан, Б. Маткович, С. Й. Варга

Пиридиновые и натриевые соли дегидроэпиандростерона тестостерона, эстрона, 17 $\alpha$ -гидрокси-11 $\beta$ -дезоксикортикостерона-21 и кортизол-21-сульфата были приготовлены. Во всех случаях натриевые соли приготовились путём разложения пиридиновых солей.



# ÜBER DIE ABHÄNGIGKEIT DER ADHÄSION UND DES SEDIMENTVOLUMENS VON DER TEILCHENGRÖSSE

Von

A. PATZKÓ, B. VÁRKONYI und F. SZÁNTÓ

Institut für Kolloidchemie der Attila-József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 15. Dezember, 1970)

Es wurde das Sedimentvolumen und die Haftfähigkeit von Quarzsuspensionen verschiedener Dispersitätsgrade in Wasser und in organischen Flüssigkeiten von verschiedener Struktur und Polarität untersucht. Eine logarithmisch-lineare Beziehung zwischen dem Sedimentvolumen bzw. dem Sinus des Abreißwinkels und dem Dispersitätsgrad wurde festgestellt. Es ließ sich auch erweisen, daß das Sedimentvolumen der untersuchten Systeme praktisch der Haftfähigkeit proportional wächst.

## Einleitung

Es ist bekannt, daß Struktur und Volumen der aus Suspensionen entstehenden Sedimente neben der Stoffart des dispersen Anteils und der Zusammensetzung des Dispersionsmittels in erster Linie durch Größe, Gestalt und Oberflächeneigenschaften der Teilchen und durch die Temperatur bestimmt wird [1—8]. Es ist aber noch nicht geklärt, welche physikalischen und chemischen Eigenschaften des dispersen Anteils und des Dispersionsmittels in den Sedimentvolumina verschiedener Größe zum Ausdruck kommen, und ebensowenig sind unsere Kenntnisse über die Abhängigkeit des Sedimentvolumens vom Dispersitätsgrad zufriedenstellend.

Dasselbe läßt sich über die Adhäsion sagen, die experimentell zum ersten Male von BUZÁGH systematisch untersucht wurde. BUZÁGH [9] arbeitete vor allem Methoden zur Messung der Haftkraft aus, zu deren Charakterisierung er den Begriff der Haftzahl, des Abreißwinkels und der spezifischen Adhäsion bestimmte, und feststellte, daß die Adhäsion neben der Stoffart von dem Dispersitätsgrad und, besonders bei kleinen Teilchen in Wasser, von der Kontaktzeit abhängt. Es wurde weiterhin festgestellt [3—4], daß sich die Adhäsion und das Sedimentvolumen parallel verändern: je größer die Adhäsion, um so größer das Sedimentvolumen.

BUZÁGH [9] erwies auch, daß die Adhäsion in flüssigen Mitteln in erster Linie von den Eigenschaften der Adsorptionsschicht, und zwar in Wasser und Elektrolytlösungen, d.h. im Falle einer elektrischen Doppelschicht durch die Ladungsgröße und der Schichtdicke, in Nichtelektrolyten durch die Struktur und Dicke der Lyosphären bestimmt wird. So ist es begreiflich, daß sich im ersten Fall die Adhäsion mit dem Zeta-Potential, im letzten Fall aber mit der Lyosorption antiparallel ändert. Die Adhäsionskräfte sind auch in die amikroskopischen Dimensionen übertreffenden Entfernungen wirksam. Die haftenden Teilchen sind in vielen Fällen durch Solvathüllen oder Flüssigkeitsschichten submikroskopischer Dicke von der Wandoberfläche getrennt. Diese Adsorptionsschichten sind elastisch und reversibel deformierbar.

DERJAGIN u. Mitarb. [11, 12], ZIMON [13, 14], sowohl als KRUPP u. Mitarb. [15, 16] bekräftigten einerseits, ebenfalls auf Grund der Abreißwinkelmethode, bzw. einer auf ähnlichem Prinzip beruhenden Zentrifugalmethode die früheren Versuchsergebnisse von BUZÁGH, analysierten andererseits tiefgehend die Anwendbarkeit der Methode und die theoretischen Beziehungen des Problems.

Aus der Literatur geht hervor, daß man sich bis jetzt relativ wenig mit einer sehr wichtigen Frage beschäftigte, nämlich der Abhängigkeit des Sedimentvolumens und der Adhäsion vom Dispersitätsgrad, und auch die Ergebnisse widersprechend sind. So erwiesen OSTWALD und HALLER [1], BUZÁGH [3], BLOOMQUIST und SHUTT [17], sowie WOLF und KURTZ [18], daß das Sedimentvolumen der Systeme höheren Dispersitätsgrades, besonders in apolaren organischen Flüssigkeiten, größer ist, hingegen fand WOLFF [19], daß das Sedimentvolumen präzipitierten Kalziumkarbonats in Aceton mit zunehmender Teilchengröße wächst, und nach STEUDEL [20] verändert sich das Sedimentvolumen des Glaspulvers in reinem Wasser einer Maximum-Kurve entsprechend.

Bei der Adhäsion sind die bisherigen Ergebnisse ähnlich widersprechend. Nach BUZÁGH [9, 10] verändert sich die spezifische Adhäsion einer Minimum-Kurve entsprechend, oder wächst monoton, nach FRANKÓY und SZABÓ [21] wächst sie einer Potenzfunktion entsprechend mit der Teilchengröße. ZIMON [14] stellte fest, daß sich die Adhäsionszahl einer Potenzfunktion entsprechend mit der Teilchengröße ändert.

Deswegen schien es von Interesse, Sedimentvolumina und Abreißwinkel unter wohldefinierten Verhältnissen sowohl in Wasser, als auch in organischen Flüssigkeiten von verschiedener Struktur und Polarität systematisch zu untersuchen.

### *Versuchsmaterialien und Methoden*

Die Untersuchungen wurden mit nahezu monodispersen Quarzpulvern verschiedener Dispersitätsgrade durchgeführt. Die Fraktionen von einem Radius unter  $35\ \mu\text{m}$  wurden durch Sedimentation aus dem vorher mit Salzsäurelösung und heißem destilliertem Wasser mehrmals gewaschenem polydispersem Quarzpulver gewonnen. Die Sedimentation und die Abtrennung wurden 10mal wiederholt, um ein entsprechend monodispers System zu erhalten. Die getrennten Fraktionen wurden in einem Trockenschrank von  $110^\circ$  getrocknet. Die Fraktionen von einem Radius über  $35\ \mu\text{m}$  wurden durch Sieben mit einem analytischen Siebsatz nach DIN 4188 abgetrennt.

Die zu den Untersuchungen verwendeten Chemikalien waren Reanal-Produkte von analytischer Reinheit.

Das Sedimentvolumen wurde in mit Glasstöpseln versehenen Proberöhren von 10 ml Volumen, gleichem Durchmesser, und 0.1 ml-Einteilung gemessen. Vor Messung wurden die Proberöhren sorgfältig gewaschen, getrocknet, und mit dem Dispersionsmittel gespült. In die Proberöhren wurden je 10 ml Flüssigkeit eingegeben, und darin je 4 g 8 Stunden lang bei  $200^\circ$  getrocknetes und noch heißes Quarzpulver suspendiert. Die Suspensionen wurden in den in einen Thermostat von  $20^\circ$  gestellten Proberöhren so lange sedimentiert, bis sich ein konstantes Sedimentvolumen herausbildete. Das Suspendieren und die Sedimentation wurde mehrere



Male wiederholt. Der letzte Wert der Sedimentvolumina wurde nach einer einmonatigen Sedimentation beobachtet.

Zur Untersuchung der Adhäsion gebrauchten wir den BUZÁGHsche Abreißwinkellapparat. Der Apparat besteht aus einem Tischchen, das sich vor einem Gonio-

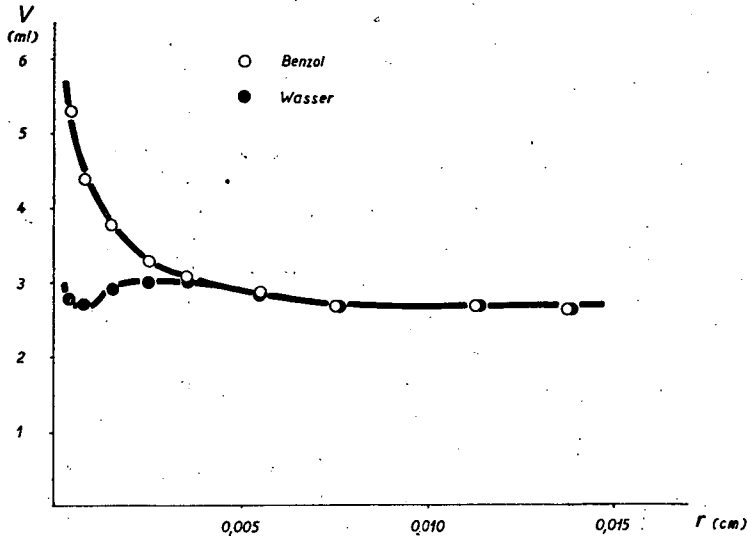


Abb. 1. Sedimentvolumen in Wasser und Benzol in Abhängigkeit von der Teilchengröße

meter um eine waagerechte Achse schwenken läßt. Darauf war auf einer Glasplatte von  $4 \times 4$  cm eine 8 cm hohe Glasküvette von 23 mm Durchmesser mittels eines Metallringes ohne Klebstoff befestigt. Die Glasteile wurden vor Messung in konzentrierter Salzsäurelösung von analytischer Reinheit, dann in destilliertem Wasser ausgekocht und getrocknet. Nach der Zusammensetzung des Apparates wurde 15 ml

Tabelle I

Sedimentvolumen und Abreißwinkel monodisperser Quarzpulver verschiedener Dispersitätsgrade in Wasser und mit Wasser mischbaren Flüssigkeiten

Teilchen- radius $r \cdot 10^4$ (cm)	Wasser		Methanol		Äthanol		Aceton	
	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$
3.7	2.80	$\geq 0.96$	2.80	0.37	2.90	0.47	2.70	0.70
7.5	2.70	0.41	2.70	0.34	2.70	0.41	2.60	0.52
15	2.90	0.26	2.85	0.45	2.70	0.52	2.70	0.24
25	3.00	0.66	3.00	0.59	2.80	0.62	2.90	0.42
35	3.00	0.62	2.80	0.61	3.00	0.62	2.90	0.54
55	2.85	0.56	2.75	0.58	2.80	0.59	2.80	0.56
85	2.70	0.52	2.65	0.51	2.75	0.54	2.65	0.50
112	2.70	0.48	2.60	0.50	2.70	0.52	2.65	0.48
137	2.65	0.47	2.60	0.48	2.65	0.51	2.65	0.45

Tabelle II

Sedimentvolumen und Abreißwinkel monodisperser Quarzpulver verschiedener Dispersitätsgrade in mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten

Teilchen- radius $r \cdot 10^4$ (cm)	Äthylacetat		Äthyläther		Nitrobenzol		Chloroform		Benzol		Toluol		Tetrachlor- kohlenstoff		n-Hexan	
	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$	V(ml)	$\sin \alpha$
3.7	4.00	> 0.96	4.00	> 0.96	4.75	> 0.96	5.00	> 0.96	5.30	> 0.96	5.00	> 0.96	5.70	> 0.96	5.50	> 0.96
7.5	3.65	0.88	3.50	0.96	3.90	> 0.96	4.40	0.96	4.40	0.96	4.25	> 0.96	4.80	> 0.96	4.60	> 0.96
15	3.50	0.67	3.20	0.66	3.40	0.80	3.60	0.68	3.80	0.82	3.60	0.80	4.00	0.84	3.75	0.75
25	3.25	0.66	3.00	0.63	3.10	0.74	3.30	0.60	3.30	0.67	3.20	0.69	3.60	0.72	3.40	0.72
35	3.10	0.64	2.95	0.62	3.00	0.71	3.20	0.60	3.10	0.64	3.10	0.66	3.30	0.62	3.15	0.71
55	2.80	0.62	2.70	0.60	2.80	0.67	2.85	0.57	2.90	0.58	2.80	0.63	3.00	0.60	2.85	0.68
85	2.75	0.56	2.70	0.52	2.65	0.59	2.75	0.54	2.70	0.52	2.75	0.56	2.80	0.56	2.65	0.57
112	2.75	0.54	2.65	0.48	2.65	0.56	2.70	0.50	2.70	0.48	2.70	0.52	2.70	0.50	2.60	0.56
137	2.70	0.52	2.60	0.46	2.60	0.56	2.60	0.46	2.65	0.46	2.65	0.48	2.60	0.48	2.60	0.53

Flüssigkeit in die Küvette eingefüllt, dann darin die zur Bildung einer einfachen Teilchenschicht gerade ausreichende Menge des lufttrockenen Quarzpulvers suspendiert. Den Abreißwinkel bestimmten wir nach einer Wartezeit von 10 Minuten.

### Versuchsergebnisse

Die Sedimentvolumina monodisperser Quarzpulver verschiedener Dispersitätsgrade, gemessen in organischen Flüssigkeiten von verschiedener Molekülstruktur und Polarität, sowie die für die Adhäsion charakteristischen  $\sin \alpha$ -Werte sind in den Tabellen I—II und Abbildungen 1—2 vorgeführt. Aus den Angaben der Tabellen und der Abbildungen geht hervor, daß die Veränderung des Sedimentvolumens und die der  $\sin \alpha$ -Werte von durchaus ähnlichen Kurven dargestellt werden: mit wachsender Teilchengröße ändern sich sowohl das Sedimentvolumen als auch der Sinus des Abreißwinkels nach minimal-maximal- oder monoton absteigenden Kurven.

Auf Grundlage dieser Kurven lassen sich die von uns untersuchten Flüssigkeiten in zwei große Gruppen einteilen.

Zur ersten Gruppe gehören das Wasser und die mit Wasser mischbaren Alkohole von geringer Kohlenstoffatomzahl, sowie das Aceton. Bei geringen Teilchengrößen nimmt in diesen Flüssigkeiten das Sedimentvolumen zuerst ab, dann wächst es an; und bei steigenden Größen nimmt das Sedimentvolumen und damit auch der Sinus des Abreißwinkels wieder ab. Die Veränderung des letzteren ist viel ausgeprägter als die des ersteren. Die Minima der Kurven sind bei 5—15  $\mu\text{m}$ , die Maxima bei 25—50  $\mu\text{m}$  zu finden. Wir beobachteten ebenfalls, daß der Wert des Abreißwinkels in Wasser stark von der Dauer des Kontaktes der Teilchen mit der Glasplatte (sog. Kontaktzeit) abhängt, und mit der Zunahme der letzteren wesentlich anwächst, insbesondere bei kleineren Teilchen. Vermutlich ist hier auch der Grund zu

suchen, weshalb bei kleinen Teilchen die Versuchsergebnisse schwer reproduzierbar sind.

Die andere Gruppe der Flüssigkeiten besteht aus den mit Wasser gar nicht, oder nur beschränkt mischbaren, organischen Flüssigkeiten, wie Äthylacetat, Äthyläther, Nitrobenzol, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und *n*-Hexan. In diesen Flüssigkeiten zeigt das Sedimentvolumen und der Sinuswert

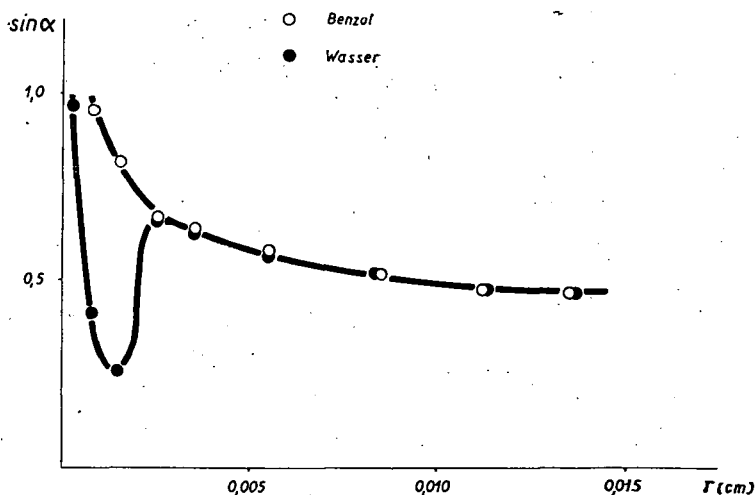


Abb. 2. Abreißwinkel in Wasser und Benzol in Abhängigkeit von der Teilchengröße

des Abreißwinkels wiederum eine ganz ähnliche Veränderung: bei kleinen Teilchen sind das Sedimentvolumen und der  $\sin \alpha$ -Wert groß, dann nehmen sie stark, ab, und verändern sich von 8—100  $\mu\text{m}$  an nicht wesentlich. Auch hier war zu beobachten, daß die Ergebnisse bei ganz kleinen Teilchen schwer reproduzierbar sind.

Für die Abhängigkeit des Sedimentvolumens und der  $\sin \alpha$ -Werte vom Dispersitätsgrad fanden wir folgende Beziehungen gültig:

$$V = k_1 \left( \frac{1}{r} \right)^m$$

und

$$\sin \alpha = k_2 \left( \frac{1}{r} \right)^n,$$

wo  $V$  das Sedimentvolumen (ml),  $\alpha$  der Abreißwinkel,  $r$  der Teilchenradius (cm),  $k_1$  und  $k_2$ , sowie  $m$  und  $n$  für die stofflichen Eigenschaften, bzw. die auftretenden Wechselwirkungen charakteristische Konstanten sind.

Auf Abb. 3 und 4 haben wir — als Beispiel — den Logarithmus des in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol gemessenen Sedimentvolumens und der  $\sin \alpha$ -Werte als Funktion des Logarithmus des Dispersitätsgrades dargestellt.

Die vorgelegten Versuchsergebnisse sprechen eindeutig dafür, daß die Größe des Sedimentvolumens im Falle der untersuchten Systeme nicht durch die Buzághsche

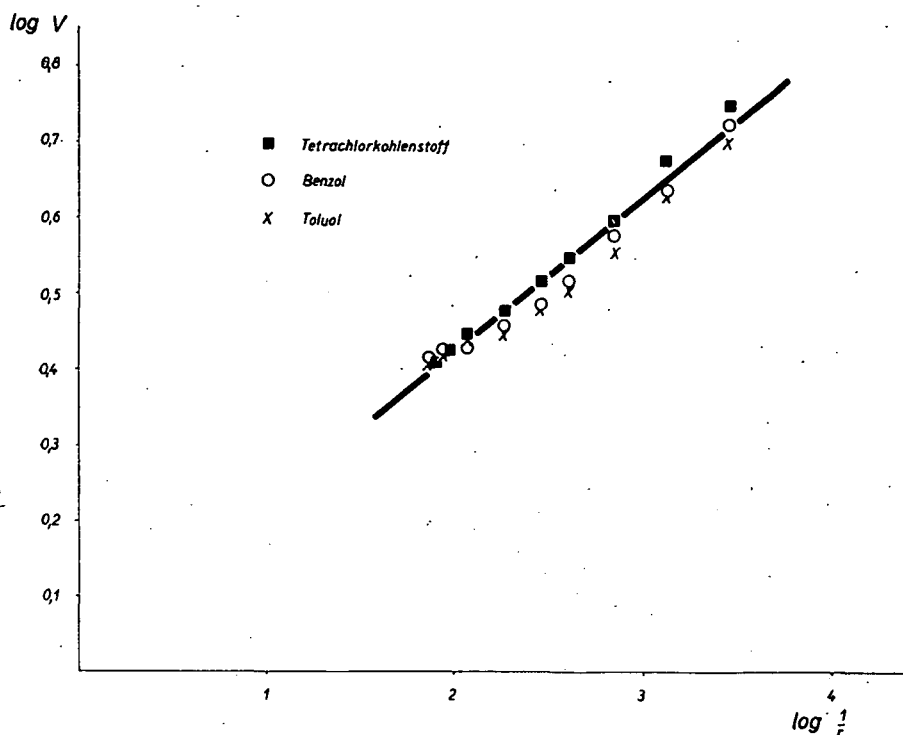


Abb. 3. Logarithmus des Sedimentvolumens in organischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Logarithmus des Dispersitätsgrades

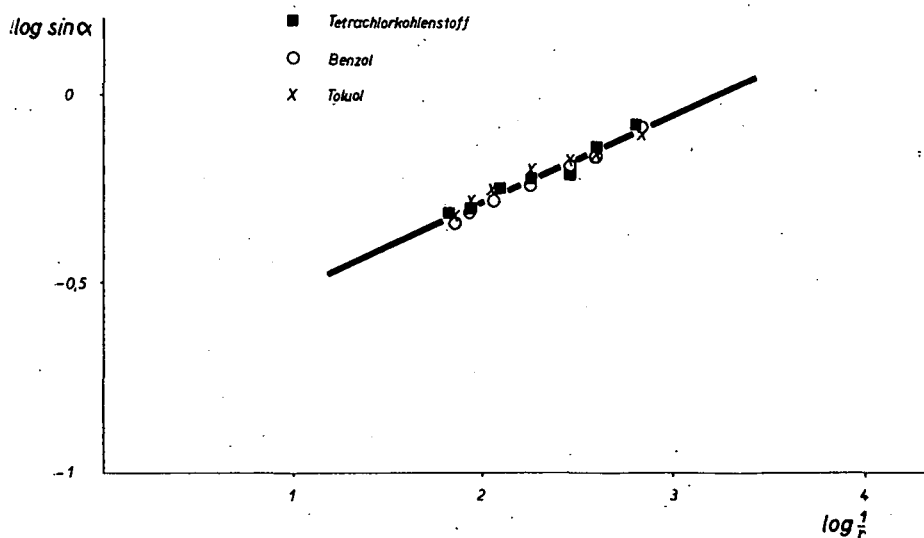


Abb. 4. Logarithmus des  $\sin \alpha$ -Wertes in organischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Logarithmus des Dispersitätsgrades

spezifische Adhäsion, sondern durch den Sinuswert des Abreißwinkels bestimmt wird. Der enge Zusammenhang zwischen den zwei Variablen läßt sich aus Abb. 5 erkennen, nach der das Sedimentvolumen praktisch linear mit dem Abreißwinkel zunimmt (die Exponenten  $m$  und  $n$  sind nämlich einander nahezu gleich). Dies

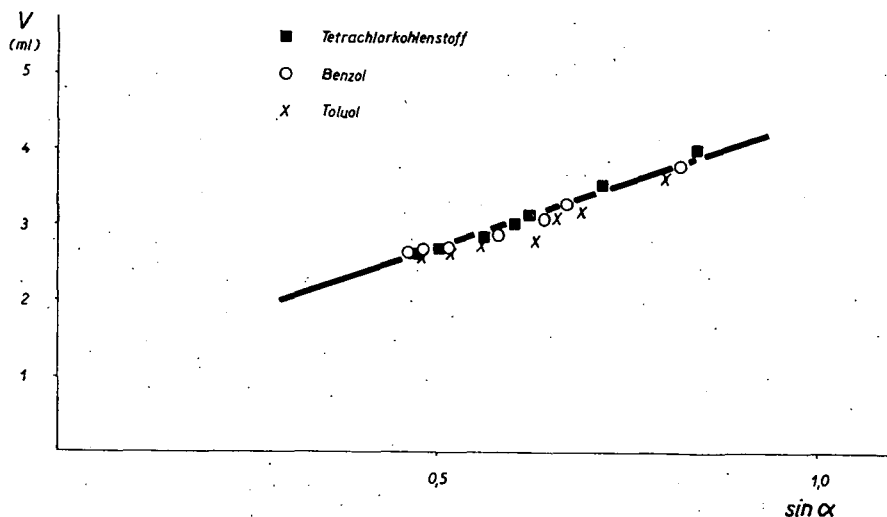


Abb. 5. Sedimentvolumen in organischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Abreißwinkel

bedeutet im Fall der Suspensionen in organischen Medien eine konkrete Bestätigung der früheren Feststellung, die BUZÁGH auf Systeme von wäßrigen Mitteln bezog, laut deren das Sedimentvolumen parallel mit den die Adhäsion charakterisierenden  $\sin \alpha$ -Werten zunimmt.

#### Literatur

- [1] Ostwald, Wo., W. Haller: Kolloidchem. Beih. 29, 354 (1929).
- [2] Blom, A. V.: Kolloid-Z. 51, 186 (1930).
- [3] Buzágh, A.: Kolloidchem. Beih. 32, 114 (1930).
- [4] Buzágh, A.: Kolloid-Z. 79, 156 (1937).
- [5] Eggleton, A. E. J., J. E. Puddington: Can. J. Chem. 32, 86 (1954).
- [6] Wolf, K. L., R. Wolff: Kolloid-Z. 138, 108 (1954).
- [7] Buzágh, A., F. Szántó: Kolloid-Z. 141, 1 (1955).
- [8] Várkonyi, B.: Kémiai Közlemények 28, 293 (1967).
- [9] Buzágh, A.: Annales Univ. R. Eötvös Sect. Chimica 1, 32 (1959).
- [10] Buzágh, A.: Kolloid-Z. 83, 279 (1938).
- [11] Дерягин, Б. В., А. Д. Зимон: Коллоидный Журнал 23, 544 (1961).
- [12] Зимон, А. Д., Б. В. Дерягин: Коллоидный Журнал 25, 159 (1963).
- [13] Зимон, А. Д.: Коллоидный Журнал 25, 317 (1963).
- [14] Зимон, А. Д.: Коллоидный Журнал 30, 517 (1968).
- [15] Krupp, H.: Adv. Colloid Interface Sci. 1, 111 (1967).
- [16] Böhme, G., H. Krupp, W. Schabel: Molecular Processes on Solid Surfaces. McGraw-Hill Book Co., New York (1969), S. 611.

- [17] *Bloomquist, C. R., R. S. Schutt*: Ind. Eng. Chem. **32**, 827 (1940).
- [18] *Wolf, K. L., R. Kurtz*: Angew. Chem **66**, 739 (1954).
- [19] *Wolff, R.*: Kolloid-Z. **150**, 71 (1957).
- [20] *Steudel, Th.*: Forschungen und Fortschritte **38**, 201 (1964).
- [21] *Fraknóy, V., J. Szabó*: HIKI Közlemények **6**, 71 (1966).

## ЗАВИСИМОСТЬ МЕРЫ ДИСПЕРСНОСТИ СИЛЫ АДГЕЗИИ И ОБЪЕМА ОСАДКА

*А. Пацко, Б. Варкони, Ф. Санто*

В воде, а также в органических жидкостях различного строения и полярности были рассмотрены объем осадка и сила адгезии кварцевых частиц различной меры дисперсности. Было установлено, что с одной стороны, между логарифмом объема осадка и логарифмом меры дисперсности, с другой стороны между логарифмом синуса силы отрыва и логарифмом меры дисперсности существует линейное соотношение. Доказано, что объем осадка рассмотренных систем практически пропорционально возрастает с силой отрыва.

## DIE VERWENDUNG VON FURAN. XV\*

### Einfluß der spezifischen Oberflächenvergrößerung auf die kontinuierlichen chemischen Umwandlungen

Von

L. MÉSZÁROS

Institut für Angewandte Chemie der Attila-József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 1. Dezember 1970)

Es wird eine in der Acta Universitatis Szegediensis; Acta Physica et Chemica, Nova Series, Tomus XVI., Supplementum I im November 1970 erschienene zusammenfassende Publikation, — eine Sammlung unserer in den Acta und anderen Zeitschriften publizierten Artikel — besprochen, die sich mit der Furan-Chemie, mit neuen Verfahrenstechniken, chemischen Technologien und technischer Unterrichtsentwicklung beschäftigt. Sie behandelt unter anderem Quecksilberdampf, Metallschmelzen, elektromagnetisch oder mittels Elektroerosion zerstäubte Metalle als Katalysatoren benutzende Reaktoren und bespricht die Frage der Reaktorvergrößerung.

Eine Arbeitsgruppe unseres Instituts hat sich mit der Furan-Chemie befaßt und über die wichtigsten Ergebnisse ihrer Arbeiten in einer aus 14 Artikeln bestehenden Serie in der Acta Phys. et Chem. Szeged berichtet. Zur Lösung der komplexen Aufgaben wurden mit organisch-chemischen, organisch-chemisch-technologischen, verfahrenstechnischen Methoden, durch Maßvergrößerung, bzw. Mechanisierung, durch Planung neuartiger chemisch-industrieller Einrichtungen neue Methoden ausgearbeitet, die in der Entwicklung des technischen Unterrichts bzw. im Laboratoriums-Praktikum vielseitig benützt, und in Gestalt kompletter Laboratorien auch exportiert wurden. Dem Erfahrungsaustausch über diese Methoden haben sich zahlreiche Institutionen im ganzen Lande angeschlossen. In Verbindung mit dem Thema wurden im In- und Ausland Vorträge gehalten, Patente angemeldet und Artikel veröffentlicht, an denen fast alle Mitglieder unseres Institutes und auch mehrere Hörer als Mitverfasser beteiligt waren. Eine Zusammenfassung dieser Arbeit ist im November 1970 als Supplement der Acta Phys. et Chem. Szeged auf 103 Seiten in ungarischer Sprache erschienen. Eine erweiterte Form der Arbeit, die bereits früher im Umfang von 600 Seiten, ebenfalls als Supplement publiziert wurde, liegt in vier Sprachen vor und wird gegenwärtig — zusammen mit der vorerwähnten Publikation — als Leitfaden, bzw. Praktikum unseres Spezialkollégiums gebraucht.

Diese Publikation wurde von L. MÉSZÁROS als Zusammenfassung seiner ca. 200 erschienen Arbeiten zusammengestellt und von den Akademikern M. KORACH, G. M. SCHWAB und N. I. SCHUIKIN mit Vorworten versehen.

\* XIV. Mitteil. s. Acta Phys. et Chem. Szeged, 16, 59, (1970).

## Применение Фурана. XV

*Влияние увеличения специфической поверхности на непрерывные химические превращения**Л. Месарош*

Авторы докладывают о собрании 200 пре дварительноуже опубликованных в и других журналах работ теперь напечатанных в.

Настоящая работа в общем занимается с химией фурана, новыми техническими методами, химической технологией, развитием преподавания технических предметов, катализаторами (с парортутным основанием, с основанием металлического расплава) приготовленными электромагнитным и электроэрозионным металлическим распыливанием и также увеличением размера реактора.



## DEHYDRATION OF ALCOHOLS TO ETHERS IN THE PRESENCE OF METAL CATALYSTS

M. BARTÓK, F. NOTHEISZ and I. TÖRÖK

(Institute of Organic Chemistry, A. József University, Szeged)

(Received December 1, 1970)

The transformation of *n*-propanol and *n*-butanol in the presence of hydrogen, on platinum, palladium and copper catalysts have been studied, using the impulse (microreactor) technique, in the temperature range between 150 and 350 °C. Beside the process of dehydrogenation resulting in the formation of aldehydes (10–20%), also an intermolecular dehydration could be observed, in the course of which dipropyl ether and dibutyl ether (10–30%) have been formed on each of the three catalysts. These experimental observations represent suitable data for the investigations on the nature and mechanism of the effect of metal catalysts.

Metal catalysts are considered to be substances catalysing chiefly the hydrogenation and dehydrogenation, both theoretically and industrially. Also the theory of metal catalysis has been formed and developed from this point of view. It was only PINES and STEINGASZNER [1] who reported on their experiments on intermolecular dehydration, according to which the conversion of alcohols to ether is catalysed by nickel.

Studying the transformation of different carbon compounds on metal catalysts, by means of impulse (micro reactor) technique, it has been observed that over platinum and palladium catalysts on thermolite carrier, as well as on Raney-type copper catalyst, in the presence of hydrogen not only the expected aldehydes but, owing to the intermolecular dehydration process, also ethers formed from propanol and butanol. (For some of the experimental data see Table I.)

Table I\*

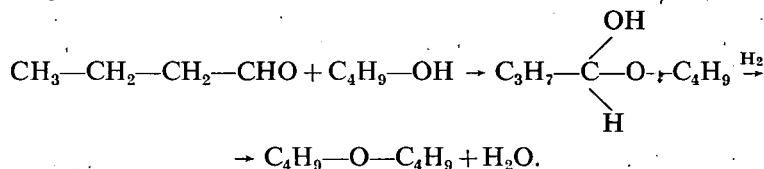
Catalyst	Starting material	Temperature °C	Composition of the product formed (%)		
			Aldehyde	Dialkyl ether	Alcohol
Pt/T	<i>n</i> -butanol	250	10–15	20–25	55–60
Pt/T	<i>n</i> -propanol	300	20–25	15–20	35–40
Pd/T	crotyl alcohol	150	15–20	35–40	40–45
Cu/Al	<i>n</i> -butanol	350	30–35	10–15	30–35

\* T=thermolite carrier. Concerning the experimental method applied, as well as the preparation of catalysts see our earlier paper [2]. The microreactor was made quartz.

For the explanation of ether formation, the following observations were found relevant:

1. The ether formation is not catalysed by the carrier.
2. Using helium as carrier gas, no ethers were formed on Pt/T catalyst.
3. Pt/T catalyst previously treated with ammonia proved to be inactive from the point of view of ether formation.
4. After heat treatment and desorption of ammonia, the catalyst described in point 3 proved to be active again.
5. On Pt/T catalyst, in the presence of hydrogen, significantly more dibutyl ether was formed from the mixture of *n*-butanol and butyraldehyde, than from *n*-butanol alone.

On the basis of the experiments described above, it can be stated that the surface sites with specific activity of the metal catalysts are responsible for the ether formation. The hydrogen has a double role; on the one hand, it plays a part in the formation of the active sites, and on the other hand, it makes possible the ether formation by the following mechanism:



Of course, a lot of important questions arise in connection with this problem, the solution of which, as well as the clearing up of the mechanism of the effect of the metal catalysts used require further more, detailed investigations.

#### References

- [1] Pines, H., P. Steingaszner: J. of Catalysis **10**, 60 (1968).
- [2] Bartók, M., S. Fényi: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 157 (1958).

#### ДЕГИДРАТАЦИЯ СПИРТОВ В ЭФИРЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

М. Барток, Ф. Нотэйс и И. Тэрэк

Нами было изучено превращение пропилового и бутилового спиртов в импульсном режиме на катализаторах платины, палладия и меди в присутствии водорода при температурах 150—350°. Главными направлениями являются образования соответствующих альдегидов и простых эфиров.

# INDEX

<i>J. Dombi</i> : Fluoreszenzuntersuchungen im Szegeder Institut für Experimentalphysik .....	3
<i>И. Кечкемети, Б. Рац, И. Салма, Э. Хун, и Л. Козма</i> : Новый метод для перестройки частоты генерации жидких лазеров на органических красителях .....	9
<i>E. Bálint, E. Lehoczki and J. Hevesi</i> : Influence of Temperature on the Absorption Properties of Dye-Detergent Systems .....	15
<i>J. Kispéter, P. Gádó, L. Gombay and J. Lang</i> : Zur Kristallisierung des Selen in Presskörpern .....	25
<i>M. Zöllei</i> : Über Silbersensibilisierung aus kolloidaler CdS-Lösung hergestellter Photowiderstände .....	29
<i>L. Szirovicza, F. Kószó and F. Márta</i> : Thermal Decomposition of <i>n</i> -Pentane. I. Rate-Pressure Relations and Survey of Reaction Products .....	33
<i>L. J. Csányi, P. Huhn, E. Kádár and Zs. Bóti</i> : Optical Interaction between Thallium Ions of Different Oxidation States .....	43
<i>F. Sirokmán and É. Hajdu</i> : Investigation of the Exchange Reactions of <i>c</i> -Alkyl Iodides of Different Ring Size with <sup>131</sup> I Labelled Potassium Iodide .....	49
<i>Й. Анюк и М. Барток</i> : Химия 1,3-бифункциональных систем. XVIII. Каталитические превращения цис- и транс-изомеров некоторых производных 1,3-диоксадекалина на катализаторе Pt/T с применением микрореакторной техники .....	55
<i>K. Kovács, B. Penke, J. Czombos, J. Petres und L. Balásperi</i> : Spezielle, nicht-proteinogene Aminosäuren und ihre Anwendung zur Herstellung von Peptidderivaten .....	61
<i>I. Weisz-Vincze, Gy. Schneider, M. Halmos, J. A. Szabó and K. Kovács</i> : Steroids. XIII. 16-Substituted Steroids .....	67
<i>M. Marián, B. Matkovics and Sz. J. Vargha</i> : Steroids. XIV. Preparation of Steroid Sulphate Salts .....	85
<i>A. Patzkó, B. Várkonyi und F. Szántó</i> : Über die Abhängigkeit der Adhäsion und des Sediment-Volumens von der Teilchengröße .....	91
<i>L. Mészáros</i> : Die Verwendung von Furan. XV. Einfluß der spezifischen Oberflächenvergrößerung auf die kontinuierlichen chemischen Umwandlungen .....	99
<i>M. Bartók, F. Notheisz and I. Török</i> : Dehydration of Alcohols to Ethers in the Presence of Metal Catalysts .....	101

# TOMI PRIORES

Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1928—29.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. II,	Fasc. 1—2,	1932.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. III,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. IV,	Fasc. 1—3,	1934.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. V,	Fasc. 1—3,	1937.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. VI,	Fasc. 1—3,	1938.
Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. VII,	Fasc. 1—3,	1939.
Acta Chemica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1942.
Acta Chemica et Physica,	Tom. II,	Fasc. 1—6,	1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. I,	Fasc. 1—4,	1955.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. II,	Fasc. 1—4,	1956.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. III,	Fasc. 1—5,	1957.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IV,	Fasc. 1—2,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IV,	Fasc. 3—4,	1958.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 1—2,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. V,	Fasc. 3—4,	1959.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VI,	Fasc. 1—4,	1960.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 1—2,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VII,	Fasc. 3—4,	1961.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 1—2,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. VIII,	Fasc. 3—4,	1962.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 1—2,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. IX,	Fasc. 3—4,	1963.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 1—2,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. X,	Fasc. 3—4,	1964.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 1—2,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XI,	Fasc. 3—4,	1965.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 1—2,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XII,	Fasc. 3—4,	1966.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 1—2,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIII,	Fasc. 3—4,	1967.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 1—2,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XIV,	Fasc. 3—4,	1968.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 1—2,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XV,	Fasc. 3—4,	1969.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVI,	Fasc. 1—2,	1970.
Acta Physica et Chemica, Nova series	Tom. XVI,	Fasc. 3—4,	1970.

A kiadásért felelős: Dr. Szalay László

1971

A kézirat a nyomdába érkezett: 1971. február. Megjelenés: 1971. június

Példányszám: 480

Ábrák száma: 68

Terjedelme: 8,75 (A/5) ív

Készült monó szedéssel, íves magasyomással, az MNOSZ 5601—54 és az MNC 5602—50 A szabványok szerint